



日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類は下記の出願書類の謄本に相違ないことを証明する。
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 1991年 8月15日

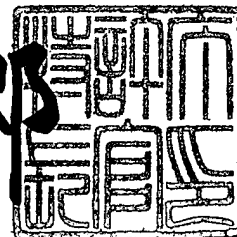
出 願 番 号
Application Number: PCT/J P 91/01087

出 願 人
Applicant(s): 田中 博和
榎本 直幸

2002 年 8 月 27 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎






TRANSLATOR'S DECLARATION

I, Masahisa ISHIDA of 28-10, Sannoh 1-chome, Ohta-ku, Tokyo 143-0023 Japan, do hereby declare that I am the translator of the attached priority document of PCT Application No. PCT/JP91/01087 and swear that the following is a true translation to the best of my knowledge and belief.

Signed this 6th day of September 2002


Masahisa ISHIDA

RECEIVED
NOV 19 2002
TECH CENTER 1600/2900

JAPAN PATENT OFFICE

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application: August 15, 1991

Application Number: PCT/JP91/01087

Applicant(s): Hirokazu TANAKA
Naoyuki ENOMOTO

August 27, 2002

Commissioner,
Japan Patent Office **Shinnichiro OHTA**

ISSUE NO. 14 - 500226

INTERNATIONAL APPLICATION
UNDER THE
PATENT COOPERATION TREATY
REQUEST

THE UNDERSIGNED REQUESTS THAT THE PRESENT
INTERNATIONAL APPLICATION BE PROCESSED
ACCORDING TO THE PATENT COOPERATION TREATY

(The following is to be filled in by the receiving Office)

INTERNATIONAL
APPLICATION No: PCT/JP91/01087

INTERNATIONAL
FILING DATE: 15.08.91

Japan Patent Office
(Stamp)
Name of receiving Office and "PCT International Application"

Applicant's or Agent's File Reference
(indicated by applicant if desired)

Box No. I TITLE OF INVENTION

FLAKY FINE POWDER, PRODUCTION THEREOF, AND COSMETIC

Box No. II APPLICANT (WHETHER OR NOT ALSO INVENTOR); DESIGNATED STATES FOR WHICH HE/SHE/IT IS APPLICANT. Use this box for indicating the applicant or, if there are several applicants, one of them. If more than one person (includes, where applicable, a legal entity) is involved, continue in Box No. III.

The person identified in this box is (check one only): ☐ applicant and inventor* ☒ applicant only

Name and address:**

Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.

6-2, Ohtemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100 Japan

Telephone number:
(including area code)

Telegraphic address:

Teleprinter address:

Country of nationality: Japan

Country of residence:*** Japan

The person identified in this box is *applicant* for the purposes of (check one only):

☐ all designated States

☒ all designated States except
the United States of America

☐ the United States
of America only

☐ the States indicated
in the "Supplemental Box"

Box No. III FURTHER APPLICANTS, IF ANY; (FURTHER) INVENTORS, IF ANY; DESIGNATED STATES FOR WHICH THEY ARE APPLICANTS (IF APPLICABLE). A separate sub-box has to be filled in in respect of each person (includes, where applicable, a legal entity). If the following two sub-boxes are insufficient, continue in the "Supplemental Box," (giving there for each additional person the same indications as those requested in the following two sub-boxes) or by using a "continuation sheet."

The person identified in this sub-box is (check one only): ☒ applicant and inventor* ☐ applicant only ☐ inventor only*

Name and address:**

TANAKA Hirokazu

490-1-201, Futako, Takatsu-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 213 Japan

If the person identified in this sub-box is *applicant* (or *applicant and inventor*), indicate also:

Country of nationality:

Country of residence:***

and whether that person is *applicant* for the purposes of (check one only):

☐ all designated States

☐ all designated States except
the United States of America

☒ the United States
of America only

☐ the States indicated
in the "Supplemental Box"

The person identified in this sub-box is (check one only): ☒ applicant and inventor* ☐ applicant only ☐ inventor only*

Name and address:**

ENOMOTO Naoyuki

2-2, Kyounanmachi, Wakamatsu-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 808 Japan

If the person identified in this sub-box is *applicant* (or *applicant and inventor*), indicate also:

Country of nationality:

Country of residence:***

and whether that person is *applicant* for the purposes of (check one only):

☐ all designated States

☐ all designated States except
the United States of America

☒ the United States
of America only

☐ the States indicated
in the "Supplemental Box"

* If the person indicated as "applicant and inventor" or as "inventor only" is not an *inventor* for the purposes of all the designated States, give the necessary indications in the "Supplemental box."

** Indicate the name of a natural person by giving his/her family name first followed by the given name(s). Indicate the name of a legal entity by its full official designation. In the address, include both the postal code (if any) and the country (name).

*** If residence is not indicated, it will be assumed that the country of residence is the same as the country indicated in the address.

Box No. IV AGENT (IF ANY) OR COMMON REPRESENTATIVE (IF ANY); ADDRESS FOR NOTIFICATIONS (IN CERTAIN CASES). A common representative may be appointed only if there are several applicants and if no agent is or has been appointed; the common representative must be one of the applicants.
The following person (includes, where applicable, a legal entity) is hereby/has been appointed as agent or common representative to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities:

Name and address, including postal code and country:

If the space below is used instead for an address for notifications, mark here ☐

ISHIDA Masahisa

28-10, Sannoh 1-chome, Ohta-ku, Tokyo 143 Japan

Telephone number:
(including area code)

Telegraphic
address:

Teleprinter
address:

Box No. V DESIGNATION OF GROUPS OF STATES OR STATES (1); CHOICE OF CERTAIN KINDS OF PROTECTION OR TREATMENT. The following designations are hereby made (please mark the applicable check-boxes):

Regional Patent

☒ **EP European Patent(2):** AT Austria, BE Belgium, CH and LI Switzerland and Liechtenstein, DE Germany (Federal Republic of), DK Denmark, ES Spain, FR France, GB United Kingdom, IT Italy, LU Luxembourg, NL Netherlands, SE Sweden, and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT

☐ **OA OAPI Patent:** Benin, Burkina Faso, Cameroon, Central African Republic, Chad, Congo, Gabon, Mali, Mauritania, Senegal, Togo, and any other State which is a Contracting State of OAPI and of the PCT; if other OAPI title desired, specify on dotted line(3):

National Patent (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line(3))

- | | |
|--|---|
| <input type="checkbox"/> AT Austria(3) | <input checked="" type="checkbox"/> 3 KR Republic of Korea(3) |
| <input type="checkbox"/> AU Australia(3) | <input type="checkbox"/> LK Sri Lanka |
| <input type="checkbox"/> BB Barbados | <input type="checkbox"/> LU Luxembourg(3) |
| <input type="checkbox"/> BG Bulgaria(3) | <input type="checkbox"/> MC Monaco(3) |
| <input type="checkbox"/> BR Brazil(3) | <input type="checkbox"/> MG Madagascar |
| <input type="checkbox"/> CA Canada | <input type="checkbox"/> MW Malawi(3) |
| <input type="checkbox"/> CH and LI Switzerland and Liechtenstein | <input type="checkbox"/> NL Netherlands |
| <input type="checkbox"/> DE Germany (Federal Republic of)(3) | <input type="checkbox"/> NO Norway |
| <input type="checkbox"/> DK Denmark | <input type="checkbox"/> RO Romania |
| <input type="checkbox"/> ES Spain(3) | <input type="checkbox"/> SD Sudan |
| <input type="checkbox"/> FI Finland | <input type="checkbox"/> SE Sweden |
| <input type="checkbox"/> GB United Kingdom | <input type="checkbox"/> SU Soviet Union(3) |
| <input type="checkbox"/> HU Hungary | <input checked="" type="checkbox"/> 2 US United States of America(3) |
| <input checked="" type="checkbox"/> 4 JP Japan(3) | |
| <input type="checkbox"/> KP Democratic People's Republic of Korea(3) | |

Space reserved for designating States (for the purposes of a national patent) which have become party to the PCT after the issuance of this sheet:

- (1) The applicant's choice of the order of designations may be indicated by marking the check-boxes with sequential arabic numerals (see also the "Notes to Box No. V").
- (2) The selection of particular States for a European patent can be made upon entering the national (regional) phase before the European Patent Office (see also the "Notes to Box No. V").
- (3) If another kind of protection or a title of addition or, in the United States of America, treatment as a continuation or a continuation-in-part is desired, specify according to the instructions given in the "Notes to Box No. V."

Box No. VI PRIORITY CLAIM (IF ANY). The priority of the following earlier application(s) is hereby claimed:

Country (country in which it was filed if national application; one of the countries for which it was filed if regional or international application)	Filing Date (day, month, year)	Application No.	Office of Filing (fill in only if the earlier application is an international application or a regional application)
(1) JP	16.08.90	Patent Application 2-216,403	
(2)			
(3)			

(Letter codes may be used to indicate country and/or Office of filing)

When the earlier application was filed with the Office which, for the purposes of the present international application, is the receiving Office, the applicant may, *against payment of the required fee*, ask the following:
☒ the receiving Office is hereby requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the above-mentioned earlier application/of the earlier applications identified above by the numbers (insert the applicable numbers) (1)

Box No. VII EARLIER SEARCH (IF ANY). Fill in where a search (international, international-type or other) by the International Searching Authority has already been requested (or completed) and the said Authority is now requested to base the international search, to the extent possible, on the results of the said earlier search. Identify such search or request either by reference to the relevant application (or the translation thereof) or by reference to the search request.

International application number or number and country (or regional Office) of other application:

International/regional/national filing date

Date of request for search:

Number (if available) given to search request:

Box No. VIII SIGNATURE OF APPLICANT(S) OR AGENT

ISHIDA Masahisa

If the present Request form is signed on behalf of any applicant by an agent, a separate power of attorney appointing the agent and signed by the applicant is required. If in such case it is desired to make use of a general power of attorney (deposited with the receiving Office), a copy thereof must be attached to this form.

Box No. IX CHECK LIST (To be filled in by the Applicant)

This international application contains the following number of sheets:

- | | | |
|----------------|-----------|---------------|
| 1. request | 3 | sheets |
| 2. description | 22 | sheets |
| 3. claims | 2 | sheets |
| 4. abstract | 1 | sheets |
| 5. drawings | 6 | sheets |
| Total | 34 | sheets |

Figure number1..... of the drawings (if any) is suggested to accompany the abstract for publication.

This international application as filed is accompanied by the items checked below:

- ☒ separate signed power of attorney
- ☐ copy of general power of attorney
- ☐ priority document(s) (see Box No. VI)
- ☒ receipt of the fees paid or revenue stamps
- ☒ cheque for the payment of fees
- ☐ request to charge deposit account
- ☒ other document (specify)

REQUEST FOR TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

(The following is to be filled in by the receiving Office)

1. Date of actual receipt of the purported international application:

15.08.91

2. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application:

3. Date of timely receipt of the required corrections under Article 11 of the PCT:

4. Drawings ☐ Received ☐ No Drawings

(The following is to be filled in by the International Bureau)

Date of receipt of the record copy:

SPECIFICATION

FLAKY FINE POWDER, PRODUCTION THEREOF, AND COSMETIC

[Field of the Invention]

The present invention relates to a flaky fine powder which is used as a compounding agent for cosmetic, pigment, and paint, or as a filler for such materials as plastics, and production thereof. Furthermore, the present invention relates to cosmetic in which the aforesaid flaky fine powder is compounded.

[Prior Art]

A flaky fine powder has been used as a compounding agent for such materials as cosmetic, pigment, and paint, or as a filler for such materials as plastics, and as this type of flaky fine powder, that produced by covering a surface of a flaky substance such as mica as a base with metal oxide or other appropriate material is well known.

This type of flaky fine powder is produced by precipitating hydroxide from aqueous solution of metallic salt under coexistence of a flaky substance as a base and depositing said hydroxide on the surface of the flaky substance.

However, a covering layer formed on the surface of the aforesaid flaky substance is a layer comprising primary particles and/or aggregated particles of the hydroxide and having uneven thickness. For this reason, it is extremely difficult to control a form or a thickness of covered particles.

In addition, a main purpose of production of the conventional type of flaky fine powder covered with oxides was to make use of physical characteristics specific to the oxides used for covering (such as a refractive index or a light transmittance), but a flaky fine powder for use of its function originated from the shape of covered particles had not been known.

By the way, in German Patent Laid Open Publication No. 3922178 which was laid open on January 17, 1991 after the priority date (August 16, 1990) of this PCT application, a minute flaky base which does not aggregate but has a high dispersibility, characterized in that said base contains spherical particles, each having a smaller diameter as compared to that of the minute flaky base, by at least 0.5 % by weight, is disclosed. And, it is described in this publication that, as the minute flaky base, that having a diameter in a range from at maximum 1 to 500 μ m is suited, and that a diameter of the spherical particle should preferably be in a range from 0.05 to 50 μ m.

It seems that the base can easily move because spherical particles act as a kind of ball bearings on the surface of the minute flaky substance.

Furthermore, in the aforesaid publication, a method of mixing a suspension of a minute flaky base with a suspension of spherical particles, each having a smaller diameter as compared to that of the base, then filtering, drying, and calcining, if necessary, the base is disclosed as a method of producing the aforesaid minute flaky base not aggregating and having a high dispersibility. Also it is described in the publication that, when preparing the

mixture described above, it is important to fully mix the two suspensions by means of ultrasonic processing.

[Disclosure of the Invention]

Objects of the present invention include, by covering a surface of a flaky substance as a base with spherical particles, reducing the glossiness of the base caused by the irregular reflection of light on its surface and improving the slipperiness to provide new and at the same time useful flaky fine powder as well as production thereof.

The flaky fine powder according to the present invention comprises a flaky substance and silica particles deposited on its surface, or comprises the flaky substance and the silica particles furthermore immobilized by hydrolysate of alkoxysilane or silica gel.

The flaky fine powder according to the present invention is produced by adding alkoxysilane in a dispersion containing a flaky substance and silica particles and then hydrolyzing the alkoxysilane, or by adding silicic acid solution in the dispersion described above and gelling the silicic acid solution.

Furthermore, a production of the flaky fine powder according to the present invention comprising depositing silica particles on a base in a dispersion, or immobilizing by hydrolysate of alkoxysilane and/or silica gel, which is very simple and economical, and spherical silica particles are tightly carried on the surface of the flaky substance, so that the flaky fine powder is physically very stable and is available for various applications as described above.

[Brief Description of the Drawings]

Fig.1 is a drawing showing a preferred area of a dispersion when depositing silica particles on a flaky substance with the permittivity (ϵ) [-] in the horizontal axis and the ion concentration (N) [ppm] in the vertical axis.

Fig.2 and Fig.3 are pictures showing the structure of particles on the surface of the flaky fine powders obtained in Example 1 and Example 21 respectively, while Fig.4 and Fig.5 are pictures showing the structure of particles on the surface of the flaky fine powders obtained in Example 1 and Example 21 respectively after the samples underwent the fixing test.

Fig.6 through Fig.10 are drawings of reflected light distributions showing scattering of reflected light when light is irradiated on samples A to E respectively.

[Best Mode for Carrying out the Invention]

Description is made in detail for the flaky fine powder according to the present invention and production thereof.

There is no restriction over a base in the present invention, as far as the substance is flaky or scalelike, and generally such materials as a natural mica group including common mica, biotite, and sericite, or synthetic mica, talc, platelike silica, platelike titania, and glass flakes are available.

Appropriate thickness of a flaky substance is allowable for each application, but generally a flaky substance having a thickness of approximately 1 μ m or less is often used.

Silica particles deposited on a flaky substance are

almost spherical, and an average particle size should preferably be approximately $5.0 \mu\text{m}$ or less, and particles having an average particle size in a range from 0.05 to $3 \mu\text{m}$ are especially preferred. The silica particles may comprise either only SiO_2 , or compound oxide or mixture of the main component with one or more components other than SiO_2 , such as Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , MgO , ZnO , CeO_2 , or Fe_2O_3 .

There is no specific restriction over a method of preparing silica particles and a method of dispersing the silica particles in a dispersion medium, and the silica particles are available in any form of hydrosol, organosol, or powder.

An operation to deposit silica particles on a surface of a base is carried out in a dispersion.

As a dispersion medium, water or organic solvent such as alcohol, glycol, ester, ketone or aromatic hydrocarbon solvent can be used independently or in combination thereof.

The operation for depositing silica particles on a surface of a flaky substance can be carried out in any of the following three ways.

(1) A base is added in a dispersion with silica particles dispersed therein, and then the dispersion is stirred.

(2) Silica particles are added in a dispersion with a base dispersed therein, and then the dispersion is stirred.

(3) Silica particles and a base are added simultaneously or one by one in a dispersion, and then the dispersion is stirred.

It is preferable that a dispersion, in which a flaky substance and silica particles are mixed and the two substances coexist, has the permittivity (ϵ) which is equal

to or larger than 15 and equal to or smaller than 80 ($15 \leq \epsilon \leq 80$), and in addition that the ion concentration (N) of the sum of cations and anions in the dispersion is in the following range.

① When ϵ is equal to 15, $200 \text{ ppm} \leq N \leq 5 \times 10^4 \text{ ppm}$.

② When ϵ is equal to 80, $3 \times 10^4 \text{ ppm} \leq N \leq 2 \times 10^5 \text{ ppm}$.

③ When ϵ is larger than 15 but smaller than 80, N within a quadrilateral area formed with A (15, 200), B (15, 5×10^4), C (80, 2×10^5) and D (80, 3×10^4) in the (X,Y) coordinate system with the permittivity (ϵ) [-] in the X axis and the ion concentration (N) [ppm] in the Y axis

Fig.1 shows the area described above with the permittivity (ϵ) [-] in the horizontal axis and the ion concentration (N) [ppm] in the vertical axis.

If ϵ and N are within this range, silica particles adhere on the flaky substance in the dispersion, and cover its surface almost with a single layer.

A permittivity of and an ion concentration (N) in a dispersion is controlled within this range by, for instance, deionizing the dispersion or adding ions of such substance as alkali.

It is not always required that particle size of silica particles is homogeneous in the processing for deposition. Even if particles with different diameter coexist, silica particles adhere without causing any specific problem, so long as the particle size is $5.0 \mu\text{m}$ or less. Also silica particles having a particle size of more than $5.0 \mu\text{m}$ adhere, but easily separate from a surface of a base. Also sometimes silica particles adhere on the surface of the base and form multiple layers there, but adhesive strength of

silica particles other than those directly adhered on the surface of the base is extremely weak, so that the particles easily separate from the surface.

There is not specific restriction over a concentration of solids in a dispersion in which silica particles and a base are mixed, as far as the concentration does not cause any trouble to such operation as stirring, but preferably it should be not more than 70 % by weight.

In the present invention, it is not necessary that the entire surface of a base is covered with silica particles. A quantity of silica particles to be added against a quantity of a base is selected within a quantity of silica particles required to completely cover the entire surface of the base according to a purpose of each application.

Flaky fine powder covered with silica particles can be obtained by filtering, washing, and drying the dispersion after the aforesaid operation for deposition.

The flaky fine powder obtained as described above is in a state where silica particles have been adhered on the surface of the base, and not in a state where the silica particles have been immobilized to the surface. For this reason, if it is desired to flaky fine powder with silica particles tightly immobilized to the surface of the base, or when it is desired that silica particles hardly separate from the surface of the base so as, for instance, to achieve the soft focus effect in cosmetic, it is necessary to immobilize silica particles on the surface of the base.

In the present invention, a processing for immobilizing silica particles on a surface of a base is carried out by using alkoxysilane or silicic acid solution.

It should be noted that the processing for immobilizing silica particles may be carried out immediately after the aforesaid processing for deposition, and also that the processing for deposition and the processing for immobilizing silica particles may be carried out simultaneously.

When alkoxysilane is used as a fixing agent, alkoxysilane is added in the aforesaid dispersion, and then the alkoxysilane is hydrolyzed.

As alkoxysilane to be added, it is preferable to use tetraalkoxysilane. The tetraalkoxysilane is generally expressed by a chemical formula of $\text{Si}(\text{OR})_4$, and the R indicates an alkyl group with a carbon number of 1 to 7. Concretely, tetramethoxysilane, tetraethoxysilane and tetraisopropoxysilane are included in this group.

A quantity of alkoxysilane to be added varies according to an adhesive strength of silica particles required in each application of flaky fine powder. Concretely, the quantity can be obtained by estimating a quantity of alkoxysilane in terms of SiO_2 , required for a hydrolysate of alkoxysilane to fill clearance between silica particles deposited on a surface of a base with a certain thickness.

The adhesive strength of silica particles becomes stronger as a quantity of hydrolysate used to fill the clearance between silica particles increases, but even if the quantity exceeds a particle size of the silica particles, the adhesive strength does not become higher than a certain level.

There is no specific restriction over the condition of hydrolysis of tetraalkoxysilane, and it may be carried out

under conventional conditions. For instance, a dispersion, in which tetraalkoxysilane has been added, is hydrolyzed at a temperature in a range from 20°C to 150 °C.

Then, to promote the hydrolysis of alkoxyasilane, alkali or acid may be added as a catalyst. As an alkali catalyst, such a material as ammonia, hydroxide of alkali metal, or amines is available. Also as an acid catalyst, various types of organic acid or inorganic acid can be used.

As described above, an operation for immobilizing silica particles may be carried out by using silicic acid solution, and herein the silicic acid solution is an aqueous solution of a low grade polymer of silicic acid dealkalized by means of ion-exchanging an aqueous solution of alkali metal silicate such as water glass. If the dispersion medium is water itself or a percentage of water in it is high, the processing by using silicic acid solution is recommended.

The silicic acid solution is polymerized or gelled by adding a specified quantity of this silicic acid solution in a dispersion in which a flaky substance has been dispersed to fill clearance between silica particles with silica gel. Silica particles are immobilized to a surface of the base by the silica gel.

It should be noted that it is possible to carry out the processing for immobilizing silica particles by simultaneously using silicic acid solution and alkoxyasilane.

Also it should be noted that the conditions concerning the permittivity (ϵ) and the ion concentration (N) for a dispersion in the aforesaid processing for deposition are not applicable to the processing for immobilizing silica particles. Namely, so long as silica particles are

immobilized to a surface of a base to some degree by means of operation for immobilizing them after adhesion, the dispersion may not always satisfy these conditions.

After the processing for immobilizing silica particles as described above is finished, flaky fine powder with silica particles deposited on a surface and simultaneously immobilized with hydrolysate of alkoxysilane and/or silica gel can be obtained by filtering, washing and drying the disperse phase. Furthermore, this flaky fine powder may be calcined, if necessary.

The flaky fine powder obtained thus can be compounded in cosmetic, in which powder is generally used, in the same way as that for compounding a conventional type of inorganic pigment in it, as it is, or after additional surface treatment with a known agent according to the necessity.

Examples of this type of cosmetic include cosmetic such as liquid foundation, powder foundation, cake foundation, stick foundation, face powder, lip stick, rouge, eye liner, eye shadow, eyebrow pencil, and in addition body powder, anhidrotics, anti-suntan cream, solid white powder, milk lotion, and lotion. These types of cosmetic are excellent in feeling when used for applying and spreading on skin as well as in cosmetic finishing effect such as so-called soft focus effect, for instance, to make wrinkles invisible.

The surface treatment described above is generally carried out by using silane coupling agent. Also, processing with such a material as silicone oil, fluorine-based oil containing perfluoro alkyl group, higher fatty acid or salt thereof, ester of higher fatty acid to improve the water resistance and sweat resistance, or processing

with such a material as lecithin, hydrogenated lecithin, acylamino acid, or peptide is useful for this purpose.

A compounding ratio of the flaky fine powder against the cosmetic as described above is freely selected according to characteristics of each cosmetic, and the ratio is around 0.5 to 40 % by weight, for instance, in liquid foundation, around 1 to 80 % by weight in cake foundation, around 1.5 to 85 % by weight in powder foundation, around 1 to 95 % by weight in face powder, and around 0.5 to 20 % by weight in cream, and generally a range from around 0.5 to 95 % by weight, and preferably of 2 to 85 % by weight against the cosmetic as a whole is selected.

And, various types of components which are generally used in cosmetic, oils such as higher aliphatic alcohol, higher fatty acid, ester oil, paraffin oil, and wax; alcohol such as ethyl alcohol propylene glycol, sorbitol, and glucose; mucopolysaccharide, agents for maintaining humidity such as PCA salt or lactate, various types of surfactant including nonionic, cationic, anionic, and amphoteric ones; thickeners such as gum arabic, xanthan, polyvinyl pyrrolidone, ethyl cellulose, carboxymethyl cellulose, carboxyvinyl polymer, metamorphic or non-metamorphic clay minerals; solvent such as ethyl acetate, acetone, toluene; inorganic or organic pigment or dyestuff; antioxidant such as BHT and tocopherol; water, chemicals, ultraviolet ray absorbent, pH buffer solution comprising salt of an organic acid or an inorganic acid; chelating agent, antiseptic agent, perfume or other materials are selected and mixed in the aforesaid cosmetic according to the necessity.

Detailed description was made above for a case where the flaky fine power is compounded in cosmetic, but the flaky fine powder according to the present invention is not limited to use in cosmetic, and can be used as a compounding agent for pigment or flat paint, or as a filler for such materials as plastic independently or in combination with other materials as described in the beginning of this specification.

Detailed description is made hereinafter with reference to related experiments, but it should be noted that these experiments are introduced only as examples. When producing the flaky fine powder, in addition to the conditions employed in the experiments described below, an average particle size of silica particles may be changed, and alkoxysilane other than tetraethoxylane or tetramethoxylane may be used. For this reason, the present invention should not limitedly be understood depending on results of these experiments. The scope of the present invention is defined by claims, and is not restricted by the text in this specification at all. Also, any deformation or change belonging to an equivalent claim in each claim shall be regarded as within the scope of the present invention.

Example 1

Mixed liquid was prepared by mixing 100 g of silica organosol prepared by dispersing SiO_2 particles, each having an average particle size of $0.6\mu\text{m}$, in monoethylene glycol as a dispersion medium with a SiO_2 concentration of 20 % by weight with 220 g of isopropanol. 80 g of natural mica

having a thickness of 0.3 μ m and aspect ratio of 100 was added in this mixed liquid, and then 500 g of ethanol was added, stirring the liquid at the room temperature, and additionally pH was adjusted to more than 9.5 by adding 28 % aqueous ammonia in the liquid to adhere silica particles on the surface of the mica.

The permittivity (ϵ), the ion concentration (N), and the concentration of solids of this dispersion are shown in Table 1 together with values in other examples described hereinafter.

In the examples of the present invention, the permittivity (ϵ) at 25 °C was obtained by measuring a refraction index (n) of the dispersion and calculating through the following equation, assuming that dielectric loss does not occur.

$$\epsilon = n^2$$

In the experiments, a refraction index meter Model RX-1000 produced by ATAGO Co., Ltd. was used, and measurement was carried out at 25°C.

The ion concentration (N) in each dispersion was measured by centrifuging 50 ml of a dispersion for 30 minutes at 3000 rpm and sampling the supernatant.

Measurement of the concentration of ammonium ions was carried out by means of the Kjeldahl method, while measurement of the concentration of cations such as sodium ions, calcium ions, and aluminium ions was carried out by atomic absorption spectrometry (by using a polarized Zeeman atomic absorption photometer produced by Hitachi, Ltd., Model 180-80) and measurement of the concentration of anions such as chloride ions, sulfate ions, and nitrate ions was

carried out by means of an ion chromatography (produced by DIONEX, 2010i).

Then, this dispersion was heated to 45°C , and tetraethoxysilane and 28 % aqueous ammonia were added simultaneously for 5 hours, maintaining the aforesaid temperature and pH. A quantity of added tetraethoxysilane was 13.3 g in terms of SiO₂, and a quantity of added aqueous ammonia was 153 g.

After addition of the materials was finished, the mixture was additionally stirred for 2 hours, the dispersion was filtered, washed and then dried at 100 °C , and furthermore calcined for 4 hours at 600 °C , and thus flaky fine powder with silica particles immobilized on the surface of the mica almost in a single layer was obtained.

An electron microscopic picture of the flaky fine powder (magnified by 3500 times) is shown in Fig.2.

Example 2

The procedures were carried out in the same manner as described in Example 1 except that ethanol was used instead of isopropanol used in Example 1, and flaky fine powder was obtained. By electron microscope observation, it was confirmed that spherical silica particles were immobilized on the surface of the natural mica almost in a single layer similarly to Fig.2.

Example 3

The procedures were carried out in the same manner as described in Example 1 except that 1,3-butylene glycol was used instead of monoethylene glycol used in Example 1, and flaky fine powder was obtained. By electron microscope observation, it was confirmed that spherical silica

particles were immobilized on the surface of the natural mica almost in a single layer similarly to Fig.2.

Example 4

The procedures were carried out in the same manner as described in Example 1 except that ethanol was used instead of monoethylene glycol used in Example 1, and flaky fine powder was obtained. By electron microscope observation, it was confirmed that spherical silica particles were immobilized on the surface of the natural mica almost in a single layer similarly to Fig.2.

Example 5

The procedures were carried out in the same manner as described in Example 1 except that tetramethoxysilane was used instead of tetraethoxysilane used in Example 1, and flaky fine powder was obtained. By electron microscope observation, it was confirmed that spherical silica particles were immobilized on the surface of the natural mica almost in a single layer similarly to Fig.2.

Example 6

The procedures were carried out in the same manner as described in Example 1 except that SiO_2 particles having an average particle size of $0.3\mu\text{m}$ were used, and flaky fine powder was obtained. By electron microscope observation, it was confirmed that spherical silica particles were immobilized on the surface of the natural mica almost in a single layer similarly to Fig.2.

Example 7

The procedures were carried out in the same manner as described in Example 1 except that silica organosol in which SiO_2 particles having an average particle size of $1.0\mu\text{m}$

were dispersed and which has a SiO_2 concentration of 60 % by weight was used, and flaky fine powder was obtained. By electron microscope observation, it was confirmed that spherical silica particles were immobilized on the surface of the natural mica almost in a single layer similarly to Fig.2.

Example 8

The procedures were carried out in the same manner as described in Example 1 except that 1,3-butylene glycol was used instead of monoethylene glycol used in Example 1, and that n-butanol was used instead of ethanol used in Example 1, and flaky fine powder was obtained. By electron microscope observation, it was confirmed that spherical silica particles were immobilized on the surface of the natural mica almost in a single layer similarly to Fig.2.

Example 9

The procedures were carried out in the same manner as described in Example 1 except that 1,3-butylene glycol was used instead of monoethylene glycol used in Example 1, and that acetone was used instead of ethanol used in Example 1, and flaky fine powder was obtained. By electron microscope observation, it was confirmed that spherical silica particles were immobilized on the surface of the natural mica almost in a single layer similarly to Fig.2.

Example 10

The procedures were carried out in the same manner as described in Example 1 except that silica organosol having a SiO_2 concentration of 40 % by weight was used, and that 60 g of natural mica was used without the isopropanol in Example 1, and flaky fine powder was obtained. By electron

microscope observation, it was confirmed that spherical silica particles were immobilized on the surface of the natural mica almost in a single layer similarly to Fig.2.

Example 11

The procedures were carried out in the same manner as described in Example 1 except that the ethanol was not added in the mixed liquid, and that the liquid was heated to 35°C, and flaky fine powder was obtained. By electron microscope observation, it was confirmed that spherical silica particles were immobilized on the surface of the natural mica almost in a single layer similarly to Fig.2.

Example 12

The procedures were carried out in the same manner as described in Example 11 except that silica organosol having a SiO₂ concentration of 40 % by weight was used, and that 160 g of natural mica was used, and flaky fine powder was obtained. By electron microscope observation, it was confirmed that spherical silica particles were immobilized on the surface of the natural mica almost in a single layer similarly to Fig.2.

Example 13

Mixed liquid was prepared by mixing 200 g of silica hydrosol prepared by dispersing SiO₂ particles, each having an average particle size of 0.3 μ m, in water as a dispersion medium with a SiO₂ concentration of 10 % by weight with 220 g of methanol. 80 g of talc having a thickness of 0.4 μ m and aspect ratio of 120 was added in this mixed liquid, and then to adjust pH of more than 12.5, 28 % aqueous ammonia was added, stirring this liquid at the room temperature, to adhere silica particles on the surface

of the talc.

Then, this dispersion was heated to 35°C , and maintaining the temperature and the aforesaid pH, the procedures for immobilizing by using tetraethoxysilane and 28 % aqueous ammonia were carried out in the same manner as described in Example 1, and thus flaky fine powder with silica particles immobilized on the surface of the talc almost in a single layer similarly to Fig.2 was obtained.

Example 14

Mixed liquid was prepared by mixing 100 g of silica organosol prepared by dispersing SiO₂ particles, each having an average particle size of 0.1 μm, in monoethylene glycol as a dispersion medium with a SiO₂ concentration of 20 % by weight with 220 g of isopropanol. 180 g of natural mica having a thickness of 0.3 μm and aspect ratio of 100 was added in this mixed liquid, and then 500 g of water was added, stirring this liquid at the room temperature, and additionally pH was adjusted to more than 11.0 by adding 28 % aqueous ammonia in the liquid to adhere silica particles on the surface of the mica.

Then, this dispersion was heated to 45°C , and maintaining the temperature and the aforesaid pH, the procedures for immobilizing by using tetraethoxysilane and 28 % aqueous ammonia were carried out in the same manner as described in Example 1, and thus flaky fine powder with silica particles immobilized on the surface of the mica almost in a single layer similarly to Fig.2 was obtained.

Example 15

The procedures were carried out in the same manner as described in Example 13 except that tetramethoxysilane was

used instead of tetraethoxysilane used in Example 13, and flaky fine powder was obtained. By electron microscope observation, it was confirmed that spherical silica particles were immobilized on the surface of the talc almost in a single layer similarly to Fig.2.

Example 16

The procedures were carried out in the same manner as described in Example 11 except that 45 g (as SiO_2) of tetraethoxysilane was used, and flaky fine powder was obtained. By electron microscope observation, it was confirmed that spherical silica particles were immobilized on the surface of the natural mica almost in a single layer similarly to Fig.2.

Example 17

Mixed liquid was prepared by mixing 100 g of silica organosol prepared by dispersing SiO_2 particles, each having an average particle size of $0.6 \mu\text{m}$, in monoethylene glycol as a dispersion medium with a SiO_2 concentration of 20 % by weight with 220 g of isopropanol. 80 g of platelike silica having a thickness of $0.5 \mu\text{m}$ and aspect ratio of 90 was added in this mixed liquid, simultaneously with a mixed liquid comprising 13.3 g of tetraethoxysilane in terms of SiO_2 and 500 g of water, and additionally pH was adjusted to 11.0 by adding 28 % aqueous ammonia in this liquid, maintaining this pH and the temperature of 25°C , the liquid was stirred for 2 hours.

After the aforesaid procedures, the dispersion was filtered, washed and then dried at 110°C , and furthermore calcined for 4 hours at 600°C , and thus flaky fine powder with silica particles immobilized on the surface of the

platelike silica almost in a single layer similarly to Fig.2 was obtained.

Example 18

The procedures were carried out in the same manner as described in Example 17 except that tetraisopropoxysilane was used instead of tetraethoxysilane used in Example 17, and flaky fine powder was obtained. By electron microscope observation, it was confirmed that spherical silica particles were immobilized on the surface of the platelike silica almost in a single layer similarly to Fig.2.

Example 19

80 g of natural mica having a thickness of $0.3\mu\text{m}$ and aspect ratio of 100 was added in a 100 g of silica hydrosol prepared by dispersing SiO_2 particles, each having an average particle size of $0.6\mu\text{m}$, in water as a dispersion medium with a SiO_2 concentration of 20 % by weight, and then 83 g of 17.1 % aqueous solution of sodium hydroxide was added, stirring the liquid at the room temperature, to adhere silica particles on the surface of the mica.

Then, 91 g of silicic acid solution with a SiO_2 concentration of 5 % by weight was added in the dispersion, and maintaining the temperature of 95°C , the procedures were carried out in accordance with Example 1, and thus flaky fine powder with silica particles immobilized on the surface of the mica almost in a single layer similarly to Fig.2 was obtained.

Example 20

80 g of natural mica used in Example 19 and 67 g of silicic acid solution with a SiO_2 concentration of 5 % by weight were added simultaneously in 100 g of silica hydrosol

used in Example 19, and then 246 g of 25 % aqueous solution of sodium hydroxide was added in the dispersion, the procedures were carried out in the same manner as described in Example 19, and thus flaky fine powder with silica particles immobilized on the surface of the mica almost in a single layer similarly to Fig.2 was obtained.

Example 21

Mixed liquid was prepared by mixing 100 g of silica organosol prepared by dispersing SiO_2 particles, each having an average particle size of $0.6 \mu\text{m}$, in monoethylene glycol as a dispersion medium with a SiO_2 concentration of 20 % by weight with 220 g of isopropanol. 80 g of natural mica used in Example 1 was added in this mixed liquid, and then 500 g of ethanol was added, stirring this liquid at the room temperature, and additionally pH was adjusted to more than 9.5 by adding 28 % aqueous ammonia in the liquid to adhere silica particles on the surface of the mica.

After the aforesaid procedures, the dispersion was filtered and then dried at 110°C , and thus flaky fine powder covered with silica particles was obtained.

An electron microscopic picture of the flaky fine powder (magnified by 3500 times) is shown in Fig.3.

Table 1

<u>Example</u>	<u>Permittivity</u>	<u>Ion concn.</u>	<u>Concn. of solids</u>
No.	[-]	[ppm]	[wt.%]
1	24.6	860	11.1
2	25.8	860	11.1
3	24.0	860	11.1
4	23.3	860	11.1
5	24.6	860	11.1
6	24.6	860	11.1
7	23.9	720	15.5
8	19.5	860	11.1
9	21.7	860	11.1
10	27.5	13730	14.5
11	31.4	50740	21.4
12	32.2	61780	35.7
13	55.1	65240	16.1
14	55.8	14380	19.1
15	55.1	65240	16.1
16	31.4	50640	21.4
17	25.2	13090	10.1
18	24.9	13070	10.0
19	78.5	49240	38.0
20	78.5	90120	21.0
21	24.6	860	11.1

(Fixing test of silica particles)

Water dispersion containing flaky fine powder obtained in Example 1 or Example 21 respectively, were stirred for about 10 hours by a mixer, and samples of the fine powder

were observed by means of an electron microscope.

As to the flaky fine powder in Example 21, shown in Fig.5 (magnified by 3500 times), the greater part of silica particles was separated, while as to the flaky fine powder in Example 1, shown in Fig.4 (magnified by 3500 times), there were no change between the states before and after the stirring.

(Preparation of cosmetic)

Example 22

The flaky fine powder obtained in Example 1 and the following raw materials were compounded, and cake foundation was prepared.

flaky fine powder	35.0 wt.%
talc	25.0 wt.%
sericite	20.0 wt.%
titanium oxide pigment	10.0 wt.%
iron oxide pigment (red)	1.4 wt.%
iron oxide pigment (black)	0.2 wt.%
iron oxide pigment (yellow)	2.9 wt.%
stearyl alcohol	2.0 wt.%
lanoline	2.0 wt.%
sorbitan fatty acid ester	0.5 wt.%
triethanolamine	1.0 wt.%
perfume	suitable

First, stearyl alcohol, lanoline, sorbitan fatty acid ester, triethanolamine, and perfume were mixed and heated to 80 °C, and the rest of the powders mixed beforehand was added in the mixed liquid. This liquid was mixed sufficiently, then pressed and molded to cake foundation (

Sample A).

Example 23

The procedures were carried out in the same manner as described in Example 22 except that the flaky fine powder obtained in Example 6 was used instead of that used in Example 22, and cake foundation was obtained (Sample B).

Example 24

The procedures were carried out in the same manner as described in Example 22 except that the flaky fine powder obtained in Example 7 was used instead of that used in Example 22, and cake foundation was obtained (Sample C).

Comparative Example 1

The procedures were carried out in the same manner as described in Example 22 except that the natural mica non-covered with silica particles (used in Example 1) was used instead of the fine powder used in Example 22, and cake foundation was obtained (Sample D).

Example 25

The flaky fine powder obtained in Example 1 and the following raw materials were compounded, and milk foundation was prepared.

flaky fine powder	18.0 wt.%
pure water	61.1 wt.%
triethanolamine	1.1 wt.%
methyl para-hydroxybenzoate	suitable
carboxymethylcellulose	0.2 wt.%
bentonite	0.5 wt.%
stearic acid	2.4 wt.%
propylen glycol monostearate	2.0 wt.%
cetostearyl alcohol	0.2 wt.%

liquid paraffin	3.0 wt.%
liquid lanoline	2.0 wt.%
isopropyl myristate	8.5 wt.%
propyl para-hydroxybenzoate	suitable
titanium oxide pigment	1.0 wt.%
perfume	suitable

First, carboxymethylcellulose was dispersed into pure water, then bentonite was added, and the dispersion was stirred sufficiently and heated to 70 °C . Next, triethanolamine and methyl para-hydroxybenzoate were added in the dispersion, and a mixture comprising titanium oxide pigment and flaky fine powder was added, then the mixed liquid was stirred sufficiently by colloid mill and heated to 75 °C .

Another mixture comprising stearic acid, propylen glycol monostearate, cetostearyl alcohol, liquid paraffin, liquid lanoline, isopropyl myristate, and propyl para-hydroxybenzoate was prepared, and the mixture was heated to 80 °C , and stirred sufficiently with the above-mentioned mixed dispersion. Then, this mixture was cooled, adding perfume at 45°C , and stirred at the room temperature, and then milk foundation was obtained (Sample E).

(Evaluation of cosmetic)

Each of the samples A, B, C, D, and E described above was evaluated in terms of a degree of soft focus thereof as follows.

Each of the samples A to E was lightly applied to one face of a double-sided adhesive tape respectively, and the tape was adhered to a white-color plate to be used as a

tested piece for measurement.

This test piece was set in a digital variable gloss meter (produced by Suga Shikenki, UGV-5D), light was irradiated onto a face on which the sample was applied at an incidence angle of 45 degrees, and scattering of reflected light was measured.

Fig.6 through Fig.10 were drawings showing distribution of reflected light for the sample A through E respectively, and a quantity of reflected light when light is injected at a certain angle to surface on a test piece is expressed with a length of a line segment as a relative value (%) against a quantity of reflected light from a reference plate (white-color plate on which no sample has been applied).

In any of sample A (Fig.6), sample B (Fig.7), sample C (Fig.8), and sample E (Fig.10), reflected light is distributed more homogeneously than in sample D (Fig.9), which indicates that the soft focus effect in these samples is more excellent than in sample D.

[Industrial Applications]

A surface of the flaky fine powder according to the present invention is not a layer comprising irregular particles as that of flaky fine powder according to the prior art, and is covered with spherical silica particles, so that the flaky fine powder has particular functions which are different from those of the conventional type of flaky fine powder. For this reason, the flaky fine powder according to the present invention is useful as raw materials for such materials as a compounding agent for cosmetic and pigment, a filler for such materials as

plastics, flat paint having low gloss, for providing a sense of high quality.

Especially, when used as a compounding agent for cosmetic, it can reduce excessive gloss of mica as a base and provide so-called the soft focus effect for, for instance, making wrinkles invisible. Also with this flaky fine powder according to the present invention, cosmetic having more excellent slipperiness and feelings as compared to the conventional type of cosmetic can be obtained.

CLAIMS

What is claimed is;

1. A method of producing a flaky fine powder, characterized in that alkoxysilane and/or silicic acid solution is added in a dispersion containing a flaky substance and silica particles and said silica particles are immobilized to the surface of said flaky substance by hydrolyzing said alkoxysilane and/or gelling said silicic acid solution.
2. The method of producing a flaky fine powder according to claim 1, characterized in that the permittivity (ϵ) of the dispersion is in the following range;

$$15 \leq \epsilon \leq 80$$

and in addition that the ion concentration (N) of the sum of cations and anions in said dispersion satisfied the following conditions,

- ① $200 \text{ ppm} \leq N \leq 5 \times 10^4 \text{ ppm}$, when ϵ is 15,
- ② $3 \times 10^4 \text{ ppm} \leq N \leq 2 \times 10^5 \text{ ppm}$, when ϵ is 80, and
- ③ N is in a quadrilateral area formed by A (15, 200), B (15, 5×10^4), C (80, 2×10^5) and D (80, 3×10^4) in the (X,Y) coordinate system with the X axis for the permittivity (ϵ) [-] and the Y axis for the ion concentration (N) [ppm], when $15 < \epsilon < 80$.

3. A method of producing a flaky fine powder, characterized in that a flaky fine substance and spherical silica particles are dispersed in a dispersion medium comprising an organic solvent and/or water to adhere said silica particles on the surface of said flaky substance, then alkoxysilane and/or silicic acid solution is added in said dispersion, and said silica particles are immobilized on the surface of said flaky substance by hydrolyzing said

alkoxysilane and/or gelling said silicic acid solution.

4. The method of producing a flaky fine powder according to claim 3, characterized in that the permittivity (ϵ) of the dispersion is in the following range;

$$15 \leq \epsilon \leq 80$$

and in addition that the ion concentration (N) of the sum of cations and anions in said dispersion satisfied the following conditions,

- ① $200 \text{ ppm} \leq N \leq 5 \times 10^4 \text{ ppm}$, when ϵ is 15,
- ② $3 \times 10^4 \text{ ppm} \leq N \leq 2 \times 10^5 \text{ ppm}$, when ϵ is 80, and
- ③ N is in a quadrilateral area formed by A (15, 200), B (15, 5×10^4), C (80, 2×10^5) and D (80, 3×10^4) in the (X,Y) coordinate system with the X axis for the permittivity (ϵ) [-] and the Y axis for the ion concentration (N) [ppm], when $15 < \epsilon < 80$.

5. A flaky fine powder comprising a flaky substance and spherical silica particles covering the surface of the flaky substance.

6. The flaky fine powder according to claim 5, said silica particles are immobilized on the surface of said flaky substance by hydrolysate of alkoxysilane and/or silica gel.

7. A cosmetic in which a flaky fine powder comprising a flaky substance and spherical silica particles covering the surface of the flaky substance is compounded.

8. The cosmetic according to claim 7, said silica particles are immobilized on the surface of said flaky substance by hydrolysate of alkoxysilane and/or silica gel.

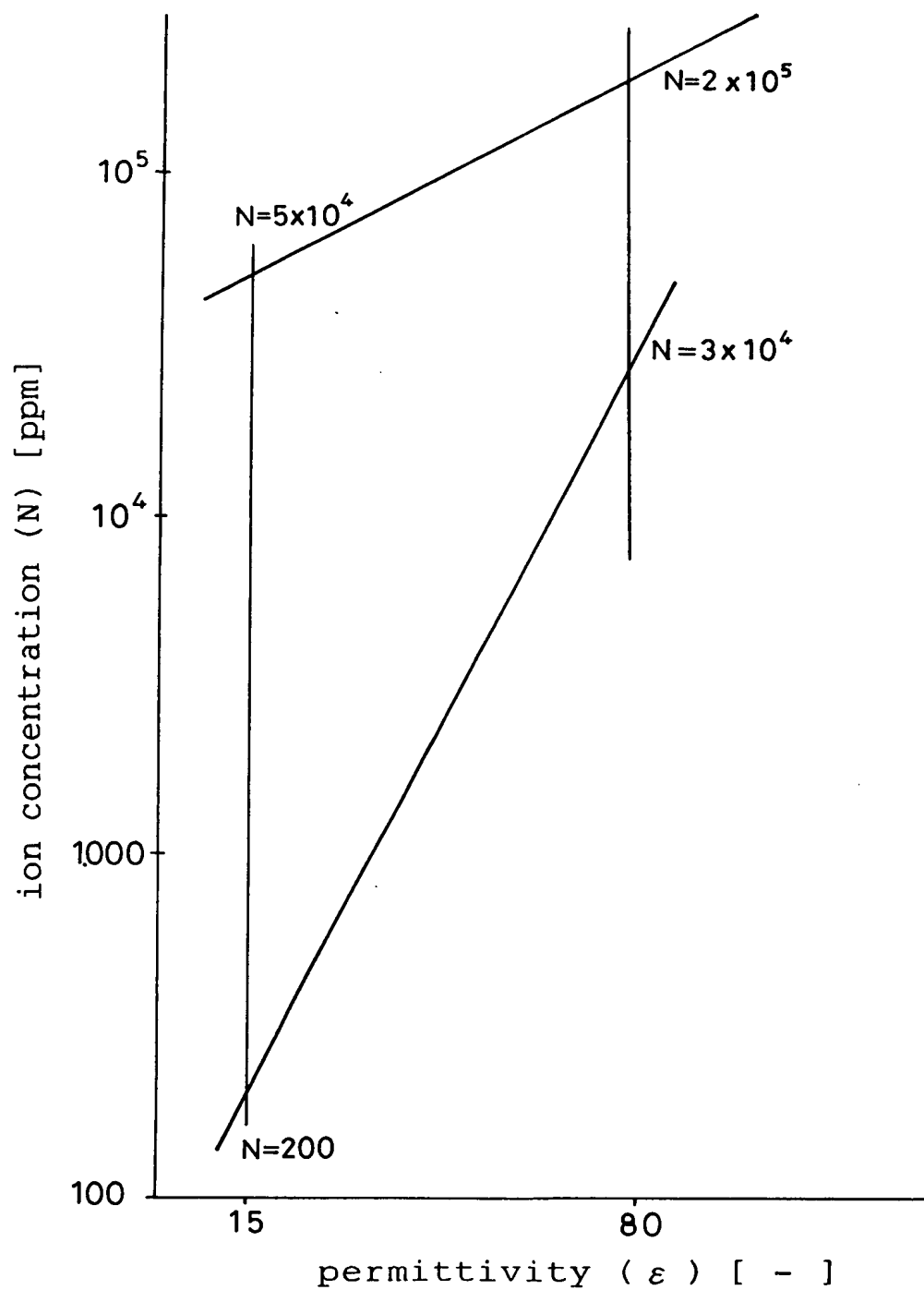
ABSTRACT

A flaky fine powder comprising a flaky substance as the base and spherical particles covering the surface of the base, aiming at reducing the glossiness of the base caused by the irregular reflection of light on its surface and improving the slipperiness.

The powder comprises a flaky substance such as natural mica and silica particles deposited on its surface, wherein the silica particles may be further immobilized by the hydrolysate of alkoxysilane or silica gel.

It is produced either by adding alkoxysilane to a dispersion containing a flaky substance and silica particles and hydrolyzing it, or by adding a silicic acid solution to the dispersion and gelling it. This powder is compounded with various ingredients to give cosmetic.

Fig. 1



$\frac{2}{6}$

Fig.2



Fig.3



3 / 6

Fig. 4

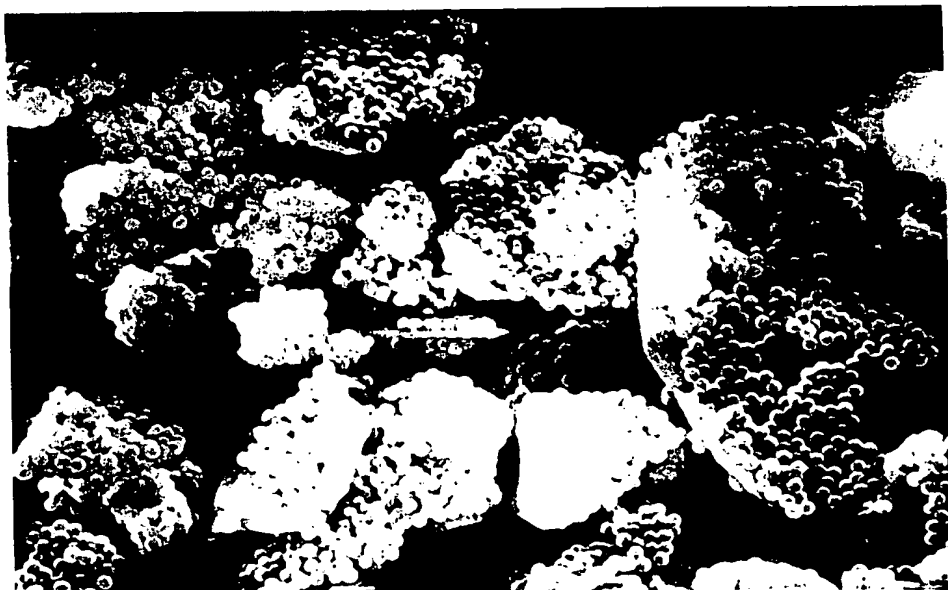


Fig. 5



4 / 6

Fig. 6

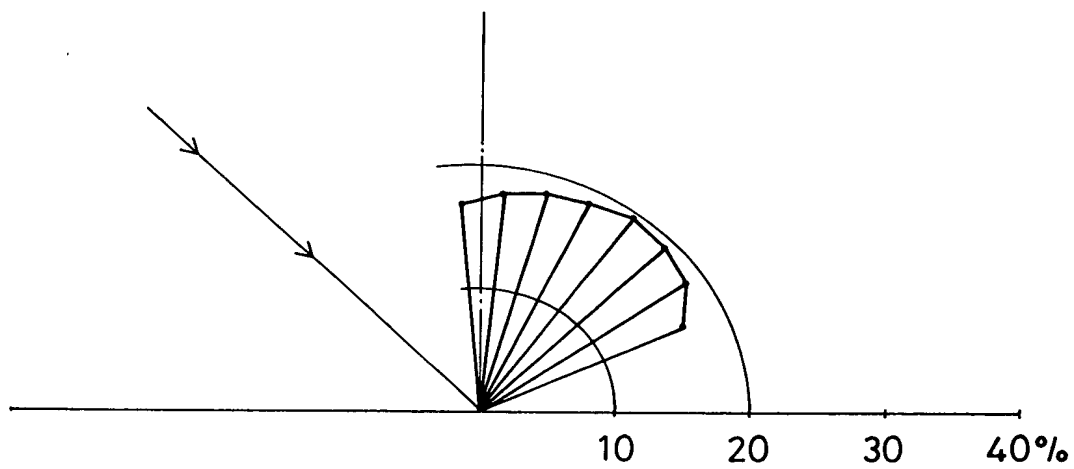
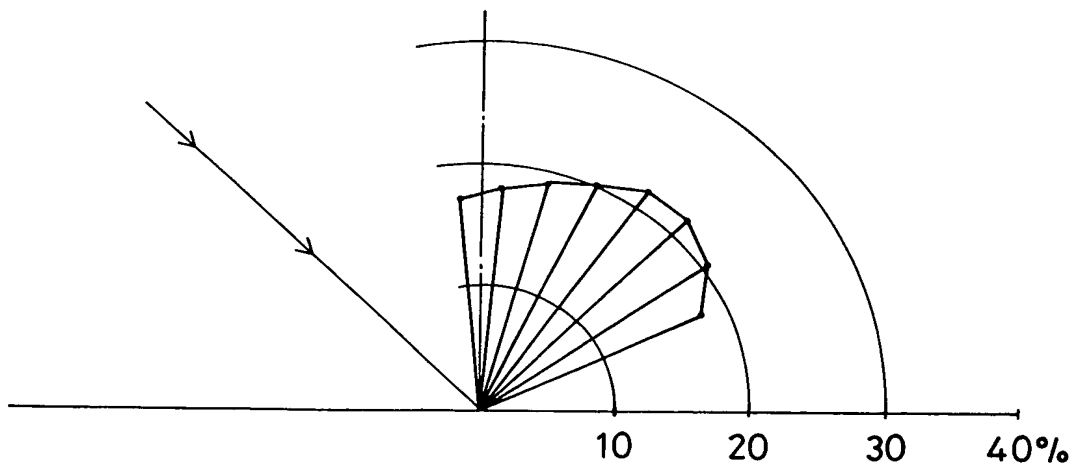


Fig. 7



5
6

Fig. 8

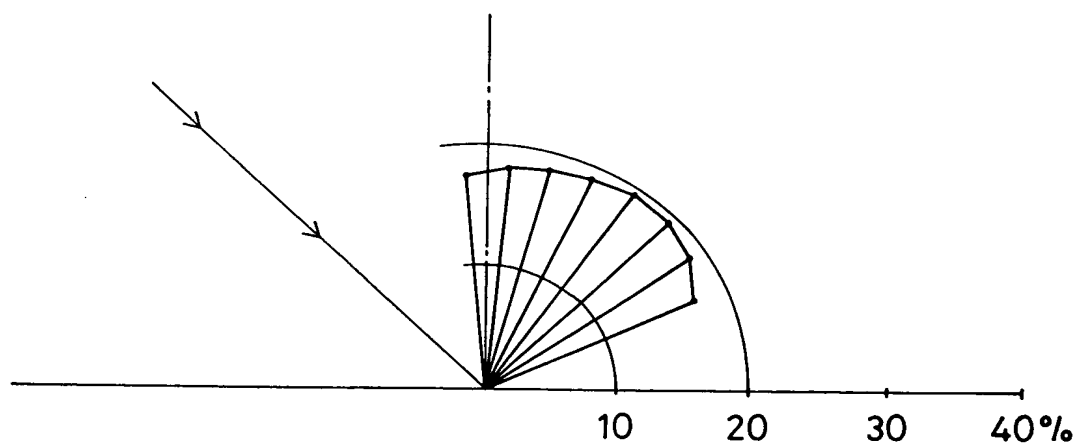
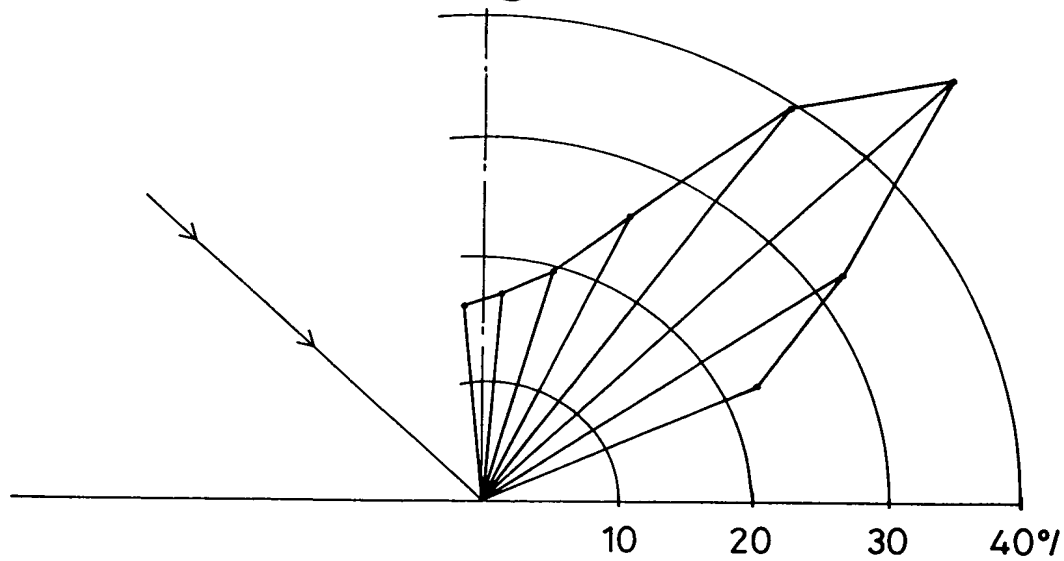
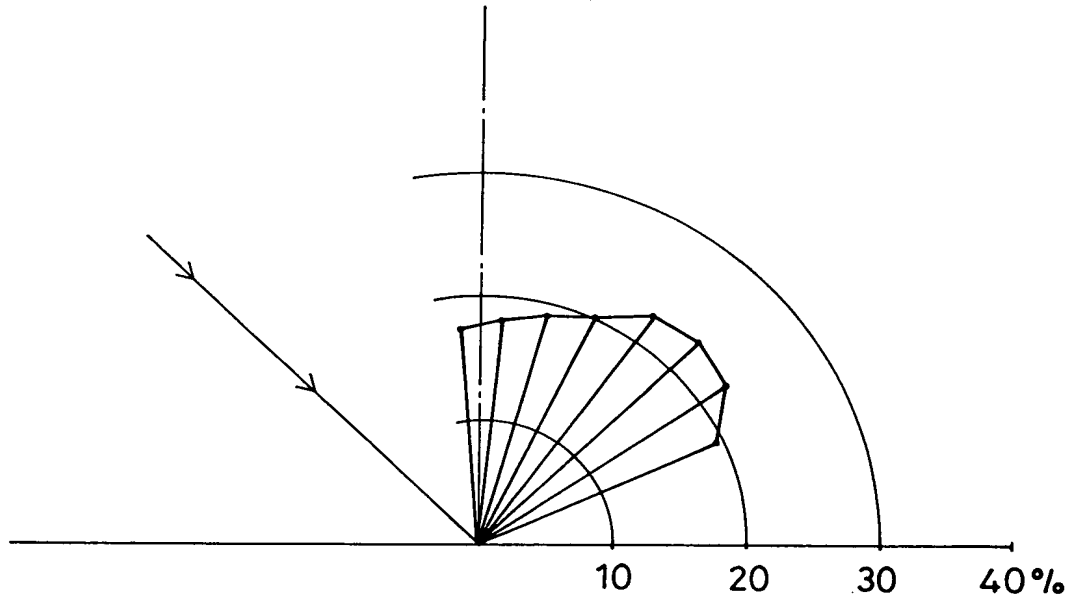


Fig. 9



6 / 6

Fig.10



特許協力条約に基づく国際出願

願 書

出願人は、この国際出願が特許協力条約に従って処理されることを請求する。

(受理官庁記入欄)

国際出願番号

PCT/JP91/01087

国際出願日

15.08.91

(受付印)

PCT International Application
日本国特許庁

出願人又は代理人の書類記号 (希望する場合に出願人又は代理人が記入する。)

I. 発明の名称

薄片状微粉末およびその製造方法ならびに化粧料

II. 出願人 (発明者が否かについても記入する。) この欄に記載した者が出願人となる指定国
2人以上の出願人が存在する場合にはこの欄には1人だけを記載し、他の出願人はIII欄に記載する。

この欄に記載した者は (一つだけチェックする。)

☐ 出願人及び発明者である。*

☒ 出願人である。

氏名 (名称) 及びあて名**

触媒化成工業株式会社 Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.
〒100 日本国東京都千代田区大手町二丁目6番2号
6-2, Ohtemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100 Japan

電話番号 (市外局番を含む。) 03-3270-6086

電報のあて名

加入電信番号

国籍 (国名)

日本国 Japan

住所 (国名)

日本国 Japan

この欄に記載した者は (一つだけチェックする。)

☐ すべての指定国

☒ すべての指定国 (米国を除く。)

☐ 米国

☐ 追記欄に記載した指定国についての出願人である。

III. その他の出願人、発明者 (いる場合) この欄に記載した者が出願人となる指定国 (該当する場合)
各欄に各々1人を記載する。この欄及び次の欄では不十分な場合には「追記欄」(追記欄に記載する各人につき、この欄の事項と同一の事項を記載する。)又は「続葉」を使用する。

この欄に記載した者は (一つだけチェックする。)

☒ 出願人及び発明者である。*

☐ 出願人である。

☐ 発明者である。*

氏名 (名称) 及びあて名**

田中 博和 TANAKA Hirokazu
〒213 日本国神奈川県川崎市高津区二子490-1-201
490-1-201, Futako, Takatsu-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 213 Japan

この欄に記載した者が出願人 (又は出願人及び発明者) である場合には次の事項も記載する。

国籍 (国名)

日本国 Japan

住所 (国名)

日本国 Japan

この欄に記載した者は (一つだけチェックする。)

☐ すべての指定国

☐ すべての指定国 (米国を除く。)

☒ 米国

☐ 追記欄に記載した指定国についての出願人である。

この欄に記載した者は (一つだけチェックする。)

☒ 出願人及び発明者である。*

☐ 出願人である。

☐ 発明者である。*

氏名 (名称) 及びあて名**

榎本 直幸 ENOMOTO Naoyuki
〒808 日本国福岡県北九州市若松区響南町2-2
2-2, Kyounanmachi, Wakamatsu-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 808 Japan

この欄に記載した者が出願人 (又は出願人及び発明者) である場合には次の事項も記載する。

国籍 (国名)

日本国 Japan

住所 (国名)

日本国 Japan

この欄に記載した者は (一つだけチェックする。)

☐ すべての指定国

☐ すべての指定国 (米国を除く。)

☒ 米国

☐ 追記欄に記載した指定国についての出願人である。

- ・ 「出願人及び発明者である。又は「発明者である」として記載した者がすべての指定国についての発明者でないときは必要な事項を「追記欄」に記載する。
- ・ 自然人にあっては姓・名の順に記載し、法人にあっては正式名称を記載する。あて名には郵便番号及び国名も記入する。
- ・ *** 住所 (国名) を記載しないときは、住所の存在する国はあて名に記載された国と同一の国とする。

Ⅳ. 代理人又は代表者（いる場合）、通知のあて名 2人以上の出願人が存在する場合であって代理人がいないときにのみ代表者を選任することができる。代表者は出願人の1人でなければならない。
次の者を管轄国際機関に対して出願人のために手続をする代理人又は代表者に選任した。
氏名（名称）及びあて名（郵便番号及び国名も記載する。） 通知のあて名をこの欄に記載するときはチェックする。 ☐

9434 弁理士 石田 政久 ISHIDA Masahisa
〒143 日本国東京都大田区山王一丁目28番10号
28-10, Sannoh 1-chome, Ohta-ku, Tokyo 143 Japan

電話番号（市外局番を含む）

電報のあて名

加入電信番号

03-3774-1490

Ⅴ. 国群又は国の指定⁽¹⁾、特定の種類の保護又は取扱いの選択

次を指定する。（該当する ☐ 内にチェックする。）

広域特許

☒ EP ユーロッパ特許⁽²⁾. AT オーストリア Austria, BE ベルギー Belgium, CH and LI スイス及びリヒテンシュタイン Switzerland and Liechtenstein, DE ドイツ Germany, DK デンマーク Denmark, ES スペイン Spain, FR フランス France, GB 英国 United Kingdom, GR ギリシャ Greece, IT イタリア Italy, LU ルクセンブルグ Luxembourg, NL オランダ Netherlands, SE スウェーデン Sweden 及びヨーロッパ特許条約とPCTの締約国である他の国

☐ OA OAPI特許. ベナン Benin, ブルキナ・ファソ Burkina Faso, カメルーン Cameroon, 中央アフリカ Central African Republic, チャード Chad, コンゴ Congo, ガボン Gabon, マリ Mali, モーリタニア Mauritania, セネガル Senegal, トーゴ Togo 及びOAPIとPCTの締約国である他の国
他のOAPI保護を求める場合には点線の上に記載する。⁽³⁾

国内特許（他の種類の保護又は取扱いを求める場合には点線の上に記載する。）⁽³⁾

☐ AT オーストリア Austria⁽³⁾
☐ AU オーストラリア Australia⁽³⁾
☐ BB バルバドス Barbados
☐ BG ブルガリア Bulgaria⁽³⁾
☐ BR ブラジル Brazil⁽³⁾
☐ CA カナダ Canada
☐ CH and LI スイス及びリヒテンシュタイン
Switzerland and Liechtenstein
☐ DE ドイツ Germany⁽³⁾

☐ DK デンマーク Denmark
☐ ES スペイン Spain⁽³⁾
☐ FI フィンランド Finland
☐ GB 英国 United Kingdom
☐ HU ハンガリー Hungary
☒ JP 日本 Japan⁽³⁾

☒ KR 韓国 Republic of Korea⁽³⁾
☐ LK スリ・ランカ Sri Lanka
☐ LU ルクセンブルグ Luxembourg⁽³⁾
☐ MC モナコ Monaco⁽³⁾
☐ MG マダガスカル Madagascar
☐ MW マラウイ Malawi⁽³⁾
☐ NL オランダ Netherlands
☐ NO ノールウェー Norway
☐ PL ポーランド Poland⁽³⁾
☐ RO ルーマニア Romania
☐ SD スーダン Sudan
☐ SE スウェーデン Sweden
☐ SU ソヴィエト連邦 Soviet Union⁽³⁾

☒ US 米国 United States of America⁽³⁾

この様式の発行後にPCT締約国となった国を指定（国内特許のために）するときは、以下に記載する。

(1) 出願人は ☐ 内にアラビア数字による選択番号を記入することにより指定の順序を選択することができる。

(2) ユーロッパ特許についての個々の国の選択は、国内（広域）特許に入る際に、ヨーロッパ特許庁に対し、することができる。

(3) 他の種類の保護又は取扱い（米国においては連続又は一部継続の取扱い）を求める場合にはその旨記載すること。

Ⅵ 優先権の主張（該当する場合） 国名（先の出願が国内出願である場合にはその出願がされた国名を、先の出願が広域出願又は国際出願である場合にはその出願がその国についてされた国の国名の一つを記載する。）		下記の先の出願に基づく優先権を主張する。		先の出願の日 （日・月・年）	先の出願の番号	先の出願が広域出願又は国際出願である場合には、その出願がされた官庁名を記載する。
(1)	日本国 Japan	16.	08.	90	平成2年特許願 第216403号	
(2)						
(3)						

（国名又は官庁名の記載には2文字の国名コードを使用することができる。）

☒ 上記の先の出願のうち次の番号の出願書類の認証謄本

(1)

を作成し国際事務局へ送付することを特許庁長官に請求している。

Ⅶ. 先の調査（該当する場合） 国際調査機関による調査（国際、国際型又はその他）を既に請求しており、可能な限り当該調査の結果を国際調査の基礎とすることを請求する場合に記入する。関連する出願（若しくはその翻訳）又は関連する調査請求を表示することにより当該調査又は請求を特定する。

国際出願番号又はその他の出願の番号及び先の出願の国名（又は広域官庁名）

国際／広域／国内 出願日

調査請求日

調査請求番号（可能な場合）

Ⅷ. 出願人又は代理人の記名押印

石田 政久



代理人にあっては1名が記名押印し、その代理人を選任する別個の委任状であって出願人により記名押印されたものが必要である。この場合にあって、包括委任状（受理官庁に提出した）を利用するときはその謄本を添付する。

Ⅸ. 照合欄（出願人が記入する。）
この国際出願の用紙の枚数は次のとおりである。

1. 願書	3	枚
2. 明細書	22	枚
3. 請求の範囲	2	枚
4. 要約書	1	枚
5. 図面	6	枚
合計	34	枚

要約書とともに公表する図として第
を提示する（図面がある場合）。

1 図

出願時におけるこの国際出願には、以下にチェックした書類等が添付されている。

1. ☒ 別個の記名押印された委任状
2. ☐ 包括委任状の謄本
3. ☐ 優先権書類（Ⅵ欄参照）
4. ☒ 納付する手数料に相当する特許印紙を貼付した書面
5. ☒ 国際事務局の口座への振込みを証明する書面
6. ☐ 口座払出請求
7. ☒ その他（具体的に記載する。）

優先権書類送付請求書

（受理官庁記入欄）

15.08.91

1. 国際出願として提出された書類の実際の受理の日

2. 国際出願として提出された書類を補完する書類又は図面

であってその後機関内に提出されたものの実際の受理の日（訂正日）

3. 条約第11条に基づく必要な補完の所定の期間内の受理の日

4. 図面 ☐ 受理された。 ☐ 不足図面がある。

（国際事務局記入欄）

記録原本の受理の日

明 細 書

薄片状微粉末およびその製造方法ならびに化粧料

技術分野

本発明は、化粧料、顔料および塗料などの配合剤、またはプラスチックなどの充填剤として用いられる薄片状微粉末およびその製造方法に関する。更に、本発明は前記薄片状微粉末を配合した化粧料に関する。

背景技術

従来より、化粧料、顔料および塗料などの配合剤、またはプラスチックなどの充填剤として、薄片状微粉末が用いられており、このような薄片状微粉末としては、基質としての雲母などの薄片状物質表面に、金属酸化物などを被覆したものが知られている。

そして、これら薄片状微粉末は、基質の薄片状物質の共存下、金属塩水溶液から水酸化物の沈澱を生成させ、該水酸化物を薄片状物質の表面に析出させて製造されている。

しかしながら、前記薄片状物質の表面に形成される被覆層は水酸化物の1次粒子および／または凝集粒子から成る不特定の厚さを有する層となっている。従って、その被覆粒子の形状や被覆粒子の厚さを制御することは極めて困難である。

また、このような従来の酸化物被覆薄片状微粉末は、主として被覆酸化物固有の物性（屈折率、光透過率等）を利用することを目的としたものであるのに対し、特定形状の粒子を被覆し、その形状に由来する機能を利用する薄片状微粉末は知られていなかった。

ところで、この国際特許出願の優先権主張日（1990年8月16日）後の、1991年1月17日に公開されたドイツ公開特許第3922178号には、微小薄片状基質と比べて小さい径を有する球状の粒子を、重量で少なくとも0.5%含有していることを特徴とする、非凝集性で、かつ、易分散性の微小薄片状基質が開示されている。そして、同公開公報には、微小薄片状基質として、最大1~500 μm の径を有するものが適当であり、球状の粒子の直径は0.05~50 μm の範囲が好ましいことが述べられている。

球状の粒子は微小薄片状基質の表面上において、一種のボールベアリングとして作用し、基質が移動し易くなるようである。

更に、前記公報には、前記非凝集性で、かつ、易分散性の微小薄片状基質の製造方法として、微小薄片状基質の懸濁液を、この基質と比べて小さい径を有する球状の粒子の懸濁液と混合し、次いで、その基質を濾別し、乾燥し、必要により、焼成する方法が開示されている。また、前記混合物を調製する場合、超音波処理により双方の懸濁液を十分に混合することが重要である旨説明されている。

発明の開示

本発明は、基質としての薄片状物質の表面に球状の粒子を被覆することにより、その表面の光の乱反射による基質の光沢度の抑制、すべり性の向上などを図ることを目的としたもので、新規かつ有用な薄片状微粉末およびその製造方法を提供するものである。

本発明の薄片状微粉末は、薄片状物質の表面にシリカ粒子が担持されるか、または、そのシリカ粒子が更にアルコキシシランの加水分解物またはシリカゲルで固定化されてなるものである。

本発明の薄片状微粉末の製造方法は、薄片状物質とシリカ粒子を含有する分散液中に、アルコキシシランを添加してこれを加水分解するか、または、ケイ酸液を添加して、これをゲル化するものである。

更に、本発明の薄片状微粉末の製造方法によれば、分散液中における基質上へのシリカ粒子の担持操作、または、アルコキシシランの加水分解物および／またはシリカゲルによる固定操作という極めて簡便かつ経済的な方法により、薄片状物質の表面に球状のシリカ粒子が強固に担持され、薄片状微粉末は物理的に安定であるので、上記各種の用途に利用可能である。

図面の簡単な説明

第1図は横軸に誘電率(ϵ)〔－〕をとり、縦軸にイオン濃度(N)〔ppm〕をとって、薄片状物質にシリカ粒子を付着する際の分散液の好ましい領域を図示したものである。

第2図および第3図は、実施例1および実施例2 1によって、それぞれ得られた薄片状微粉末表面の粒子構造を示す写真であり、第4図および第5図は、実施例1と実施例2 1の薄片状微粉末を固着強度テストに供した後の、それぞれの表面の粒子構造を示す写真である。

第6図～第10図は、試料A～試料Eに光を照射したときの、その反射光の散乱状態を示す反射光分布図である。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明に係る薄片状微粉末およびその製造方法について具

体的に説明する。

本発明において、基質としては薄片状または鱗片状のものであれば特に制限はなく、一般的には、白雲母、黒雲母、セリサイトなどの天然の雲母群、合成雲母、タルク、板状シリカ、板状チタニアまたはガラス薄片などの薄片状物質を使用することができる。

薄片状物質の厚さは、その用途によって適宜の厚さのものを用いることができるが、通常は、約 $1\ \mu\text{m}$ 以下のものが多用される。

薄片状物質に担持されるシリカ粒子は、ほぼ球状であり、平均粒径は約 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.05 \sim 3\ \mu\text{m}$ の範囲が特に好ましい。シリカ粒子は SiO_2 のみから成るものでも良いし、また、主成分が Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 MgO 、 ZnO 、 CeO_2 、 Fe_2O_3 など SiO_2 以外の成分の1種または2種以上との複合酸化物または混合物であってもよい。

シリカ粒子自体の調製法および分散液への分散法には、特別の限定はなく、また、水分散ゾル、有機溶媒分散ゾル、粉末、いずれの形態でも使用可能である。

シリカ粒子の基質表面への担持操作は、分散液中で行う。

分散媒としては、アルコール、グリコール、エステル、ケトンまたは芳香族系溶媒などの有機溶媒や水を、単独で、またはこれらを組み合わせて用いることができる。

担持操作として、具体的には次の3つの方法を挙げることができる。

(1) シリカ粒子が分散した分散液中に基質を添加し、混合攪拌する。

(2) 基質が分散した分散液中にシリカ粒子を添加し、混合攪拌す

る。

(3) シリカ粒子と基質を同時に、または、別々に分散液に加えて、混合攪拌する。

薄片状物質とシリカ粒子を混合して、両者が共存する分散液は、その誘電率 (ϵ) が、

$$1.5 \leq \epsilon \leq 8.0$$

の範囲にあって、しかも、分散液中のカチオンとアニオンの合計イオン濃度 (N) が次の範囲にあることが好ましい。

$$\textcircled{1} \epsilon = 1.5 \text{ のとき、 } 200 \text{ ppm} \leq N \leq 5 \times 10^4 \text{ ppm}$$

$$\textcircled{2} \epsilon = 8.0 \text{ のとき、 } 3 \times 10^4 \text{ ppm} \leq N \leq 2 \times 10^5 \text{ ppm}$$

$\textcircled{3} 1.5 < \epsilon < 8.0$ のとき、誘電率 (ϵ) [—] を X 軸、イオン濃度 (N) [ppm] を Y 軸にとって表した (X、Y) 座標において、A (15、200)、B (15、 5×10^4)、C (80、 2×10^5) および D (80、 3×10^4) によって形成される四辺形の領域内

第 1 図は横軸に誘電率 (ϵ) [—] をとり、縦軸にイオン濃度 (N) [ppm] をとって、この領域を図示したものである。

この範囲内にあれば、シリカ粒子が分散液中で薄片状物質に付着し、その表面をほぼ単層に被覆する。

分散液のイオン濃度と誘電率をこの範囲に調整する方法としては、例えば、脱イオンあるいはアルカリなどのイオンを添加する方法により行う。

シリカ粒子の粒度は、担持操作の際に揃っている必要はない。粒径の異なる粒子が混在している場合でも、粒径が $5.0 \mu\text{m}$ 以下であれば、特に問題なく付着する。粒径が $5.0 \mu\text{m}$ を越えるシリカ粒子は付着しないことはないが、基質の表面から剥離しやすい。ま

た、基質の表面に、シリカ粒子が複数層となって付着することもあるが、基質の表面に直接付着したシリカ粒子以外のシリカ粒子の付着力は極めて弱い。従って、それらの粒子は容易に剝離する。

シリカ粒子と基質とが混合された分散液中の固形分濃度は、攪拌などの操作に支障のない範囲であれば格別の制限はないが、70重量%以下であることが好ましい。

本発明においては、基質の全表面がシリカ粒子で被覆される必要はない。基質に対するシリカ粒子の添加量は、基質の表面が全て被覆されるために必要な量、または、それ以下の量が目的に応じて選択される。

上記付着操作の後、分散質を濾過、洗浄および乾燥すれば、表面がシリカ粒子で被覆された薄片状微粉末を得ることができる。

前記のようにして得られた薄片状微粉末は基質の表面にシリカ粒子が付着した状態にあり、基質の表面に固定化されているのではない。そこで、シリカ粒子が基質の表面に強固に接着した薄片状微粉末を所望する場合、例えば、化粧品におけるソフトフォーカス効果を発揮させる目的で、シリカ粒子が容易に剝離しないことが望まれる場合には、シリカ粒子を基質の表面に固定化することが必要である。

本発明において、固定化処理はアルコキシシランまたはケイ酸液を用いて行われる。

また、固定化処理は前記付着処理後、続けて行ってもよいし、固定化処理と付着処理を同時に行ってもよい。

固定化剤としてアルコキシシランを用いるときには、前記分散液中にアルコキシシランを添加した後、そのアルコキシシランを加水

分解する。

添加されるアルコキシシランとしては、テトラアルコキシシランを用いるのが好ましい。テトラアルコキシシランは、一般式 $\text{Si}(\text{OR})_4$ で示されるもので、Rは炭素数1～7のアルキル基である。具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン等がある。

アルコキシシランの添加量は、薄片状微粉末の用途により要求されるシリカ粒子の固着強度によって異なる。具体的には、薄片状物質の表面に担持されたシリカ粒子間の間隙部分を、アルコキシシランの加水分解物が一定の厚さで埋めるのに要するアルコキシシランの量を SiO_2 に換算して算出する。

加水分解物の埋入量が多いほどシリカ粒子の固着力は強くなるが、シリカ粒子の粒径以上に埋入、被覆しても、固着力はそれ以上強くない。

テトラアルコキシシランの加水分解の条件には、特別の制限はなく、通常の方法で行われる。例えば、テトラアルコキシシランを添加した分散液を、 $20 \sim 150^\circ\text{C}$ で加水分解する。

このとき、加水分解をより促進するためにアルカリまたは酸を触媒として添加してもよい。アルカリ触媒としては、アンモニア、アルカリ金属の水酸化物、アミン類を用いることができる。また、酸触媒としては、各種の無機酸と有機酸を用いることができる。

前記したように、固定化操作はケイ酸液を用いて行うこともできるが、ここでいうケイ酸液とは、水ガラス等のアルカリ金属ケイ酸塩の水溶液をイオン交換処理して脱アルカリしたケイ酸の低重合物の水溶液である。分散媒が水単独または水の割合が多い場合には、

ケイ酸液による固定化処理が推奨される。

このケイ酸液を薄片状物質が分散した分散液中に、所定量添加し、ケイ酸液を重合・ゲル化させ、シリカ粒子の間隙部分をシリカゲルで埋める。シリカ粒子はシリカゲルによって、基質の表面に固定化される。

なお、ケイ酸液とアルコキシシランを併用して固定化処理を行うことも可能である。

また、固定化処理においては、前記付着処理における分散液に関する誘電率 (ϵ) とイオン濃度 (N) の条件は適用されない。即ち、付着後の固定化操作によりシリカ粒子が基質の表面にある程度固定化されれば、もはや分散液はこの範囲内になくてもよい。

上記固定操作の後、分散質を濾過、洗浄および乾燥すれば、表面にシリカ粒子が担持され、かつ、そのシリカ粒子がアルコキシシランの加水分解物および／またはシリカゲルで固定化された薄片状微粉末を得ることができる。更に、この薄片状微粉末を、必要により、焼成してもよい。

このようにして得られた薄片状微粉末は、これをそのまま、もしくは、必要に応じて更に既知の処理剤により表面処理し、一般に粉体を用いる化粧料中に、従来の無機顔料を配合するのと同様の方法により配合することができる。

このような化粧料としては、リキッドファンデーション、パウダーファンデーション、ケーキファンデーション、スティックファンデーション、フェイスパウダー、口紅、頬紅、アイライナー、アイシャドー、アイブローペンシル等の化粧料を中心として、その他、ボディパウダー、制汗剤、日焼止めクリーム、固型白粉、乳液、化

粧水等が例示される。これら化粧料は、皮膚に塗り、伸ばすときの感触などの使用感と、化粧仕上り効果、例えば、小皺を目立たなくするなどのいわゆるソフトフォーカス効果が顕著であるので最適である。

上記表面処理の方法としては、通常のシランカップリング剤による処理方法がある。また、例えば、耐水性、耐汗性を向上させる目的でシリコン油、パーフルオロアルキル基を含むフッ素系油剤、高級脂肪酸またはその塩、高級脂肪酸エステル等で処理するか、または、しっとり感の付与を目的として、レシチン、水添レシチン、アシルアミノ酸、ペプチド等で処理する方法が挙げられる。

上記化粧料に対する薄片状微粉末の配合量は、各化粧料の性質に応じて任意に選択され、例えば、リキッドファンデーションでは凡そ0.5～40重量%、ケーキファンデーションでは凡そ1～80重量%、パウダーファンデーションでは凡そ1.5～85重量%、フェイスパウダーでは凡そ1～95重量%、クリームでは凡そ0.5～20重量%等であり、従って、通常は化粧料全体に対して凡そ0.5～95重量%、好ましくは、2～85重量%の範囲が選択される。

そして、上記化粧料には、通常化粧料に用いられる各種の成分、例えば、高級脂肪族アルコール、高級脂肪酸、エステル油、パラフィン油、ワックス等の油分、エチルアルコール、プロピレングリコール、ソルビトール、グルコース等のアルコール類、ムコ多糖類、コラーゲン類、PCA塩、乳酸塩等の保湿剤、ノニオン、カチオン、アニオン、両性の各種界面活性剤、アラビアガム、キサンタンガム、ポリビニルピロリドン、エチルセルロース、カルボキシメチルセル

ロース、カルボキシビニルポリマー、変成または未変成の粘土鉱物等の増粘剤、酢酸エチル、アセトン、トルエン等の溶剤、無機、有機の顔染料、BHT、トコフェロール等の酸化防止剤、水、薬剤、紫外線吸収剤、有機、無機酸の塩から成るpH緩衝剤、キレート剤、防腐剤、香料等が適宜選択され、配合される。

以上、薄片状微粉末を化粧品中に配合する場合について詳述したが、本発明により得られる薄片状微粉末は化粧品に限られず、頭書に記載した通り、単独でまたは他の成分と混合して、その他、顔料やつや消し塗料の配合剤、プラスチックなどの充填剤として利用することができる。

次に実験例を示してこの発明を詳述するが、これらの実験例は例示に過ぎない。薄片状微粉末を製造する場合、以下に記した実験例以外にも、シリカ粒子の平均粒径を変えたり、または、テトラエトキシシランやテトラメトキシシラン以外のアルコキシシランを用いることができる。それ故、この実験例により本発明を限定的に解釈してはならない。この発明の範囲は請求の範囲によって示され、明細書本文には何ら拘束されない。また、請求の範囲の均等範囲に属する変形や変更は、全て本発明の範囲内のものである。

(薄片状微粉末の調製)

実施例 1

平均粒径 $0.6 \mu\text{m}$ 、 SiO_2 濃度 20 重量%のモノエチレングリコールを分散媒とするシリカオルガノゾル 100 g と、イソプロパノール 220 g との混合液を調製した。この混合液に、厚さ $0.3 \mu\text{m}$ 、アスペクト比 100 の天然雲母 80 g を添加した後、室温

で攪拌しながら 500 g のエタノールを加え、更に 28 % アンモニア水を加えて pH 9.5 以上に調整して、シリカ粒子を雲母の表面に付着させた。

第 1 表には、以下に記載する他の実施例の値とともに、この分散液の誘電率 (ϵ)、イオン濃度 (N) および固形分濃度を示す。

本発明の実施例を通じて、分散液の誘電率 (ϵ) (25 °C) は、誘電損失がないとして、分散液の屈折率 n を測定することにより、次式より求めた。

$$\epsilon = n^2$$

なお、屈折率計は ATAGO Co., Ltd. model RX-1000 を用いて、25 °C で測定した。

また、分散液のイオン濃度 (N) は、分散液 50 ml を、3000 rpm で 30 分間遠心分離機にかけ、その上澄液を採取して測定した。

アンモニウムイオンはケルダール蒸留法により、ナトリウムイオン、カルシウムイオン、アルミニウムイオンなどのカチオンは原子吸光分析 (偏光ゼーマン原子吸光光度計、日立 180-80) により、塩素イオン、硫酸イオン、硝酸イオンなどのアニオンはイオンクロマトグラフィー (DIONEX 製、2010i) により測定した。

次いで、この分散液を 45 °C に加温した後、この温度と前記 pH を維持しつつ、攪拌しながらテトラエトキシシランと 28 % アンモニア水を同時に 5 時間かけて添加した。テトラエトキシシランの添加量は SiO_2 として 13.3 g、アンモニア水の添加量は 153 g であった。

添加終了後、更に 2 時間攪拌混合した後、濾過、洗浄後、110

℃で乾燥し、更に、600℃で4時間焼成して、シリカ粒子が雲母表面にほぼ単層に固定化された薄片状微粉末を得た。

第2図に、その電子顕微鏡写真（3500倍）を示す。

実施例 2

実施例1のイソプロパノールをエタノールに代えた以外は実施例1と同様に行い、薄片状微粉末を得た。これを電子顕微鏡写真で観察したところ、第2図と同様に、天然雲母の表面に、球状のシリカ粒子がほぼ単層に固定化されているのが観察された。

実施例 3

実施例1のモノエチレングリコールを1, 3-ブチレングリコールに代えた以外は実施例1と同様に行い、薄片状微粉末を得た。これを電子顕微鏡写真で観察したところ、第2図と同様に、天然雲母の表面に、球状のシリカ粒子がほぼ単層に固定化されているのが観察された。

実施例 4

実施例1のモノエチレングリコールをエタノールに代えた以外は実施例1と同様に行い、薄片状微粉末を得た。これを電子顕微鏡写真で観察したところ、第2図と同様に、天然雲母の表面に、球状のシリカ粒子がほぼ単層に固定化されているのが観察された。

実施例 5

実施例1のテトラエトキシシランをテトラメトキシシランに代えた以外は実施例1と同様に行い、薄片状微粉末を得た。これを電子顕微鏡写真で観察したところ、第2図と同様に、天然雲母の表面に、球状のシリカ粒子がほぼ単層に固定化されているのが観察された。

実施例 6

実施例 1 のシリカ粒子の平均粒径を $0.3 \mu\text{m}$ に代えた以外は実施例 1 と同様に行い、薄片状微粉末を得た。これを電子顕微鏡写真で観察したところ、第 2 図と同様に、天然雲母の表面に、球状のシリカ粒子がほぼ単層に固定化されているのが観察された。

実施例 7

実施例 1 のシリカ粒子の平均粒径を $1.0 \mu\text{m}$ とし、 SiO_2 濃度を 60 重量% に代えた以外は実施例 1 と同様に行い、薄片状微粉末を得た。これを電子顕微鏡写真で観察したところ、第 2 図と同様に、天然雲母の表面に、球状のシリカ粒子がほぼ単層に固定化されているのが観察された。

実施例 8

実施例 1 のモノエチレングリコールを 1, 3-ブチレングリコールに代え、エタノールを n-ブタノールに代えた以外は実施例 1 と同様に行い、薄片状微粉末を得た。これを電子顕微鏡写真で観察したところ、第 2 図と同様に、天然雲母の表面に、球状のシリカ粒子がほぼ単層に固定化されているのが観察された。

実施例 9

実施例 1 のモノエチレングリコールを 1, 3-ブチレングリコールに代え、エタノールをアセトンに代えた以外は実施例 1 と同様に行い、薄片状微粉末を得た。これを電子顕微鏡写真で観察したところ、第 2 図と同様に、天然雲母の表面に、球状のシリカ粒子がほぼ単層に固定化されているのが観察された。

実施例 10

実施例 1 のシリカオルガノゾルの SiO_2 濃度を 40 重量% とし、

またイソプロパノールを加えず、天然雲母の量を60 gに代えた以外は実施例1と同様に行い、薄片状微粉末を得た。これを電子顕微鏡写真で観察したところ、第2図と同様に、天然雲母の表面に、球状のシリカ粒子がほぼ単層に固定化されているのが観察された。

実施例 1 1

実施例1において、分散液中にエタノールを加えず、この分散液の温度を35℃に代えた以外は実施例1と同様に行い、薄片状微粉末を得た。これを電子顕微鏡写真で観察したところ、第2図と同様に、天然雲母の表面に、球状のシリカ粒子がほぼ単層に固定化されているのが観察された。

実施例 1 2

実施例11においてシリカオルガノゾルの SiO_2 濃度を40重量%とし、天然雲母を160 gに代えた以外は実施例11に準じた操作を行い、薄片状微粉末を得た。これを電子顕微鏡写真で観察したところ、第2図と同様に、天然雲母の表面に、球状のシリカ粒子がほぼ単層に固定化されているのが観察された。

実施例 1 3

平均粒径0.3 μm 、 SiO_2 濃度10重量%の水を分散媒とするシリカゾル200 gと、メタノール220 gとの混合液を調製した。この混合液に、厚さ0.4 μm 、アスペクト比120のタルク80 gを添加した後、室温で攪拌しながら28%アンモニア水を加えてpH12.5以上に調整し、シリカ粒子をタルクの表面に付着させた。次いで、液温を35℃とした後、この温度と前記pHを維持しつつ、攪拌しながらテトラエトキシシランと28%アンモニア水による固定化処理を実施例1と同様の方法で行い、第2図と同様

に、シリカ粒子がタルク表面にほぼ単層に固定化された薄片状微粉末を得た。

実施例 1 4

平均粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 、 SiO_2 濃度 20 重量%のモノエチレングリコールを分散媒とするシリカオルガノゾル 100 g と、イソプロパノール 220 g との混合液を調製した。この混合液に、厚さ $0.3 \mu\text{m}$ 、アスペクト比 100 の天然雲母 180 g を添加した後、室温で攪拌しながら 500 g の水を加え、更に 28% アンモニア水を加えて pH 11.0 以上に調整し、シリカ粒子を雲母表面に付着させた。

次いで、分散液を 45°C に加温した後、この温度と pH を維持しつつ、攪拌しながらテトラエトキシシランと 28% アンモニア水による固定化処理を実施例 1 と同様に行い、第 2 図と同様に、シリカ粒子が雲母表面にほぼ単層に固定化された薄片状微粉末を得た。

実施例 1 5

実施例 1 3 において、テトラエトキシシランをテトラメトキシシランに代えた以外は実施例 1 3 と同様に操作を行い、薄片状微粉末を得た。これを電子顕微鏡写真で観察したところ、第 2 図と同様に、タルクの表面に、球状のシリカ粒子がほぼ単層に固定化されているのが観察された。

実施例 1 6

実施例 1 1 において、テトラエトキシシランの量を 45 g (SiO_2 として) に代えた以外は実施例 1 1 に準じた操作を行い、薄片状微粉末を得た。これを電子顕微鏡写真で観察したところ、第 2 図と同様に、天然雲母の表面に、球状のシリカ粒子がほぼ単層に固定

化されているのが観察された。

実施例 1 7

平均粒径 $0.6 \mu\text{m}$ 、 SiO_2 濃度 20 重量%のモノエチレングリコールを分散媒とするシリカオルガノゾル 100 g と、イソプロパノール 220 g との混合液に、厚さ $0.5 \mu\text{m}$ 、アスペクト比 90 の板状シリカ 80 g を添加すると同時に、 SiO_2 として 13.3 g のテトラエトキシシランとエタノール 500 g との混合溶液を添加し、更に 28% アンモニア水を加えて pH 11.0 とし、この pH 値と液温を 25°C に維持しつつ、2 時間攪拌混合した。

その後、この分散液を濾過、洗浄して、 110°C で乾燥し、更に、 600°C で 4 時間焼成して、第 2 図と同様に、シリカ粒子が板状シリカ表面にほぼ単層に固定化された薄片状微粉末を得た。

実施例 1 8

実施例 1 7 のテトラエトキシシランの代わりに、テトライソプロポキシシランを用いた以外は実施例 1 7 と同様に行い、薄片状微粉末を得た。これを電子顕微鏡写真で観察したところ、第 2 図と同様に、板状シリカの表面に、球状のシリカ粒子がほぼ単層に固定化されているのが観察された。

実施例 1 9

平均粒径 $0.6 \mu\text{m}$ 、 SiO_2 濃度 20 重量%の水を分散媒とするシリカゾル 100 g に、厚さ $0.3 \mu\text{m}$ 、アスペクト比 100 の天然雲母 80 g を添加した後、室温で攪拌しながら 17.1% 苛性ソーダ水溶液 83 g を添加して、シリカ粒子を雲母表面に付着させた。

次いで、この分散液に SiO_2 濃度 5 重量%のケイ酸液 91 g を

添加し、液温を95℃に維持して、実施例1に準じた操作を行い、第2図と同様に、シリカ粒子が雲母表面にほぼ単層に固定化された薄片状微粉末を得た。

実施例 20

実施例19のシリカゾル100gに、実施例19の天然雲母80gと、SiO₂濃度5重量%のケイ酸液67gを同時に添加し、更に、25%苛性ソーダ水溶液246gを加えた後、実施例19と同様の操作を行い、第2図と同様に、シリカ粒子が雲母表面にほぼ単層に固定化された薄片状微粉末を得た。

実施例 21

平均粒径0.6μm、SiO₂濃度20重量%のモノエチレングリコールを分散媒とするシリカオルガノゾル100gとイソプロパノール220gの混合液を調製した。これに、実施例1と同じ天然雲母80gを添加し、室温で良く攪拌しながら500gのエタノールを加え、更に28%アンモニア水を加えてpH9.5以上に調整して、シリカ粒子を雲母の表面に付着させた。

次いで、この分散液を濾過後、110℃で乾燥して、シリカ粒子で表面が被覆された薄片状微粉末を得た。第3図に、その電子顕微鏡写真(3500倍)を示す。

第 1 表

実施例	誘電率	イオン濃度	固形分濃度
No.	〔－〕	〔p p m〕	〔重量％〕
1	24.6	860	11.1
2	25.8	860	11.1
3	24.0	860	11.1
4	23.3	860	11.1
5	24.6	860	11.1
6	24.6	860	11.1
7	23.9	720	15.5
8	19.5	860	11.1
9	21.7	860	11.1
10	27.5	13730	14.5
11	31.4	50740	21.4
12	32.2	61780	35.7
13	55.1	65240	16.1
14	55.8	14380	19.1
15	55.1	65240	16.1
16	31.4	50640	21.4
17	25.2	13090	10.1
18	24.9	13070	10.0
19	78.5	49240	38.0
20	78.5	90120	21.0
21	24.6	860	11.1

(シリカ粒子の固着強度テスト)

実施例 1 と実施例 2 1 で得た薄片状微粉末の水分散液をミキサーで約 10 分間攪拌後、微粉末を取り出し電子顕微鏡で観察した。

実施例 2 1 の薄片状微粉末は、第 5 図 (3500 倍) に示すようにシリカ粒子の大部分が剥離していたが、実施例 1 の薄片状微粉末は、第 4 図 (3500 倍) に示すようにミキサーによる攪拌前の状態と変わりがなかった。

(化粧料の調製)

実施例 2 2

実施例 1 で得た薄片状微粉末と下記の原料を配合してケーキ型ファンデーションを調製した。

薄片状微粉末	35.0 重量%
タルク	25.0 "
セリサイト	20.0 "
酸化チタン顔料	10.0 "
酸化鉄顔料 (赤)	1.4 "
酸化鉄顔料 (黒)	0.2 "
酸化鉄顔料 (黄)	2.9 "
ステアリルアルコール	2.0 "
ラノリン	2.0 "
ソルビタン脂肪酸エステル	0.5 "
トリエタノールアミン	1.0 "
香料	適量

先ず、ステアリルアルコール、ラノリン、ソルビタン脂肪酸エス

テル、トリエタノールアミンおよび香料を 80℃ に加熱混合し、この混合液に残部の粉末を予め混合したものを加える。これを充分混合してプレス成型しケーキ型ファンデーションを得た（試料 A）。

実施例 2 3

実施例 2 2 で用いた薄片状微粉末を実施例 6 の薄片状微粉末に代えた以外は実施例 2 2 と同様に行い、ケーキ型ファンデーションを得た（試料 B）。

実施例 2 4

実施例 2 2 で用いた薄片状微粉末を実施例 7 の薄片状微粉末に代えた以外は実施例 2 2 と同様に行い、ケーキ型ファンデーションを得た（試料 C）。

比較例 1

実施例 2 2 で用いた微粉末の代わりに、シリカ粒子を被覆していない天然雲母（実施例 1 で用いたもの）を用いた以外は実施例 2 2 と同様にして、ケーキ型ファンデーションを得た（試料 D）。

実施例 2 5

実施例 1 で得た薄片状微粉末と下記の原料を配合して乳液状ファンデーションを調製した。

薄片状微粉末	18.0 重量%
純水	61.1 "
トリエタノールアミン	1.1 "
パラオキシ安息香酸メチル	適量
カルボキシメチルセルロース	0.2 重量%
ベントナイト	0.5 "
ステアリン酸	2.4 "

モノステアリン酸

プロピレングリコール	2. 0	〃
セトステアリルアルコール	0. 2	〃
流動パラフィン	3. 0	〃
液状ラノリン	2. 0	〃
ミリスチン酸イソプロピル	8. 5	〃
パラオキシ安息香酸プロピル	適量	
酸化チタン顔料	1. 0	重量%
香料	適量	

先ず、純水にカルボキシメチルセルロースを分散させた後、ベントナイトを加え、十分に攪拌しながら 70℃ に加熱する。次いで、この混合液にトリエタノールアミンとパラオキシ安息香酸メチルを加えた後、酸化チタン顔料と薄片状微粉末の混合物を加えて、コロイドミルで十分に分散し、75℃ に加熱する。

上記混合物と別に、ステアリン酸、モノステアリン酸プロピレングリコール、セトステアリルアルコール、流動パラフィン、液状ラノリン、ミリスチン酸イソプロピルおよびパラオキシ安息香酸プロピルの混合物を調製し、80℃ に加熱し、前記分散混合物と混合し、十分攪拌する。その後、この混合物を冷却し、45℃ で香料を加えて室温まで攪拌冷却して乳液状ファンデーションを得た（試料 E）。

（化粧料の評価）

上記試料 A、B、C、D および E について、ソフトフォーカスの程度を以下のように評価した。

両面接着テープの片側に試料A～Eを薄く塗って接着し、これを白色板に貼り付けて測定用試験片とした。

この試験片を変角光沢度計（スガ試験機製、UGV-5D）にかけ、試料塗布面に入射角45度で光を照射し、反射光の散乱状態を測定した。

第6図～第10図は、試料A～試料Eの測定結果を示す反射光分布図であり、試験片の試料面に一定の角度で光を入射したときの反射光の反射量が、基準板（試料を塗布してない白色板）の反射量に対する相対値（%）として線分の長さにより表されている。

試料A（第6図）、試料B（第7図）、試料C（第8図）および試料E（第10図）は、いずれも、試料D（第9図）よりも反射光が均一に散乱しており、ソフトフォーカス効果が優れていることが分かる。

産業上の利用可能性

本発明の方法により得られる薄片状微粉末は、従来公知の薄片状微粉末のように表面が形状の不特定な粒子層ではなく、球状のシリカ粒子で被覆されているので、従来の薄片状微粉末とは異なった特有の機能を備えたものである。従って、化粧料、顔料の配合剤、プラスチックなどの充填剤、または、高級感を出すために塗布後の光沢を抑えたつや消し塗料等の原料として有用である。

特に、化粧料配合剤として用いれば、基質雲母の過度の光沢を抑制するとともに、小皺を目立たなくするなどのいわゆるソフトフォーカス効果を発揮することができる。また、使用時のすべり性や感触なども一段と改善された化粧品を得ることができる。

請 求 の 範 囲

1. 薄片状物質とシリカ粒子を含有する分散液中に、アルコキシシランおよび／またはケイ酸液を添加し、該アルコキシシランを加水分解し、および／またはケイ酸液をゲル化して前記シリカ粒子を前記薄片状物質の表面に固定化することを特徴とする薄片状微粉末の製造方法。

2. 分散液の誘電率 (ϵ) が、

$$15 \leq \epsilon \leq 80$$

の範囲にあって、しかも、該分散液中のカチオンとアニオンの合計イオン濃度 (N) が、

① $\epsilon = 15$ のとき、 $200\text{ppm} \leq N \leq 5 \times 10^4\text{ppm}$

② $\epsilon = 80$ のとき、 $3 \times 10^4\text{ppm} \leq N \leq 2 \times 10^5\text{ppm}$

③ $15 < \epsilon < 80$ のとき、誘電率 (ϵ) [—] を X 軸、イオン濃度 (N) [ppm] を Y 軸にとって表した (X、Y) 座標において、A (15、200)、B (15、 5×10^4)、C (80、 2×10^5) および D (80、 3×10^4) によって形成される四辺形の領域内

にあることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の薄片状微粉末の製造方法。

3. 有機溶媒および／または水からなる分散媒に、薄片状物質と球状のシリカ粒子を分散させて、該薄片状物質の表面に該シリカ粒子を付着させ、次いで、該分散液中に、アルコキシシランおよび／またはケイ酸液を添加し、該アルコキシシランを加水分解し、および／またはケイ酸液をゲル化して前記シリカ粒子を前記薄片状物質の表面に固定化することを特徴とする薄片状微粉末の製造方法。

4. 分散液の誘電率 (ϵ) が、

$$15 \leq \epsilon \leq 80$$

の範囲にあって、しかも、該分散液中のカチオンとアニオンの合計イオン濃度 (N) が、

① $\epsilon = 15$ のとき、 $200\text{ppm} \leq N \leq 5 \times 10^4\text{ppm}$

② $\epsilon = 80$ のとき、 $3 \times 10^4\text{ppm} \leq N \leq 2 \times 10^5\text{ppm}$

③ $15 < \epsilon < 80$ のとき、誘電率 (ϵ) [—] を X 軸、イオン濃度 (N) [ppm] を Y 軸にとって表した (X、Y) 座標において、A (15、200)、B (15、 5×10^4)、C (80、 2×10^5) および D (80、 3×10^4) によって形成される四辺形の領域内にあることを特徴とする請求の範囲第 3 項記載の薄片状微粉末の製造方法。

5. 薄片状物質の表面に球状のシリカ粒子が被覆されてなる薄片状微粉末。

6. 薄片状物質の表面にシリカ粒子がアルコキシシランの加水分解物および／またはシリカゲルで固定化されてなる請求の範囲第 5 項記載の薄片状微粉末。

7. 薄片状物質の表面に球状のシリカ粒子が被覆された薄片状微粉末が配合されてなる化粧料。

8. 薄片状物質の表面にシリカ粒子がアルコキシシランの加水分解物および／またはシリカゲルで固定化された薄片状微粉末が配合されてなる請求の範囲第 7 項記載の化粧料。

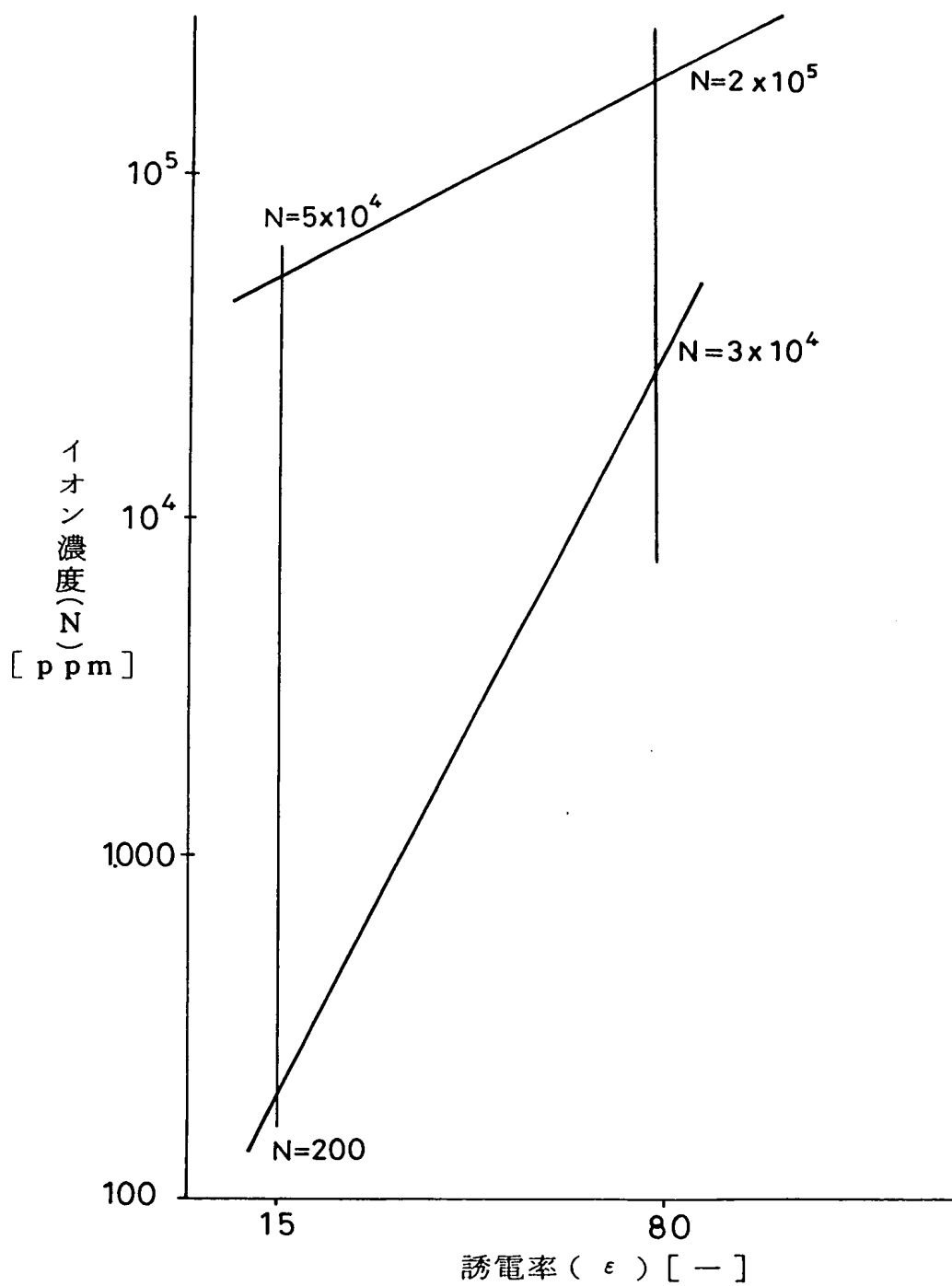
要 約 書

基質としての薄片状物質の表面に球状の粒子を被覆することにより、その表面の光の乱反射による基質の光沢度の抑制、すべり性の向上などを図ることを目的とする。

薄片状微粉末は、天然雲母などの薄片状物質の表面にシリカ粒子が担持されるか、または、そのシリカ粒子が更にアルコキシシランの加水分解物またはシリカゲルで固定化されてなるものである。

薄片状微粉末は、薄片状物質とシリカ粒子を含有する分散液中に、アルコキシシランを添加してこれを加水分解するか、または、ケイ酸液を添加して、これをゲル化して製造する。この薄片状微粉末を各種成分と共に配合して化粧料として利用することができる。

Fig. 1



2/
6

Fig.2



Fig.3



3/6

Fig.4

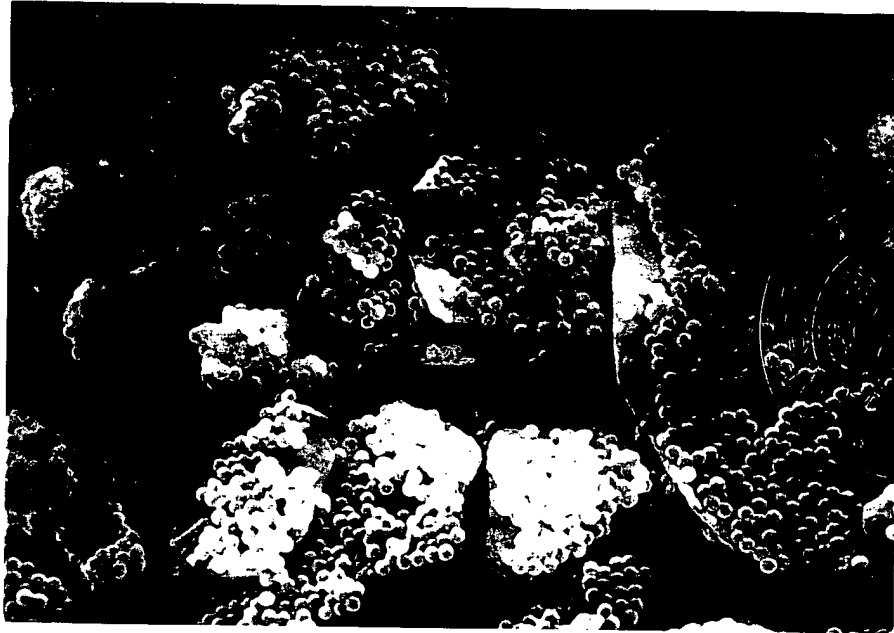


Fig.5



4 / 6

Fig. 6

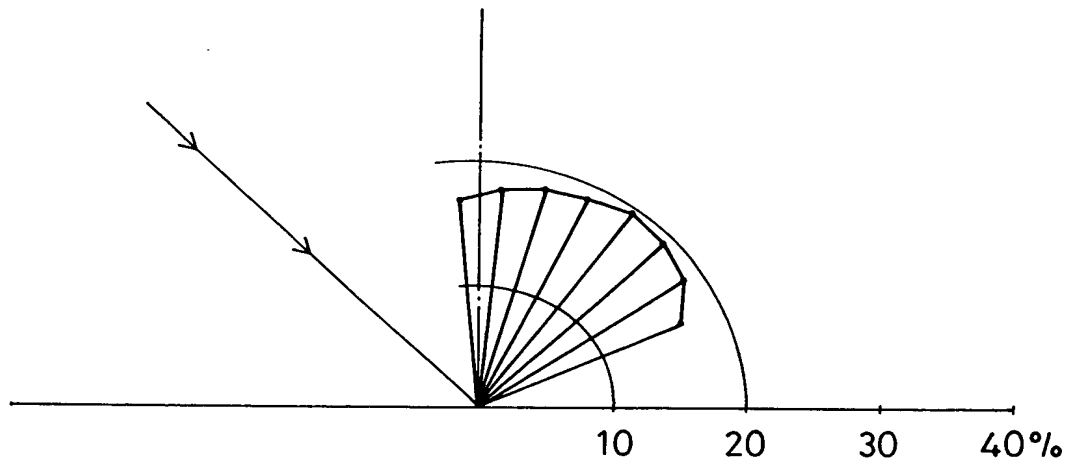
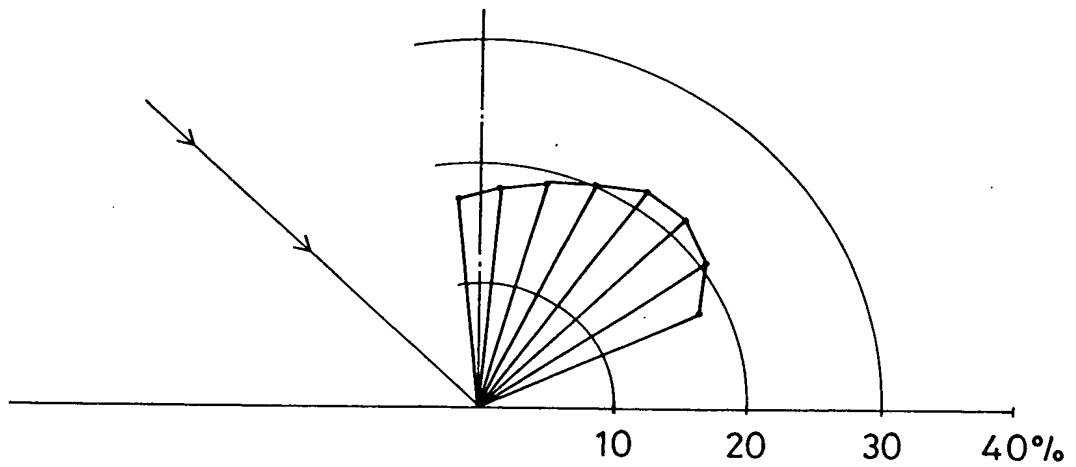


Fig. 7



5 / 6

Fig. 8

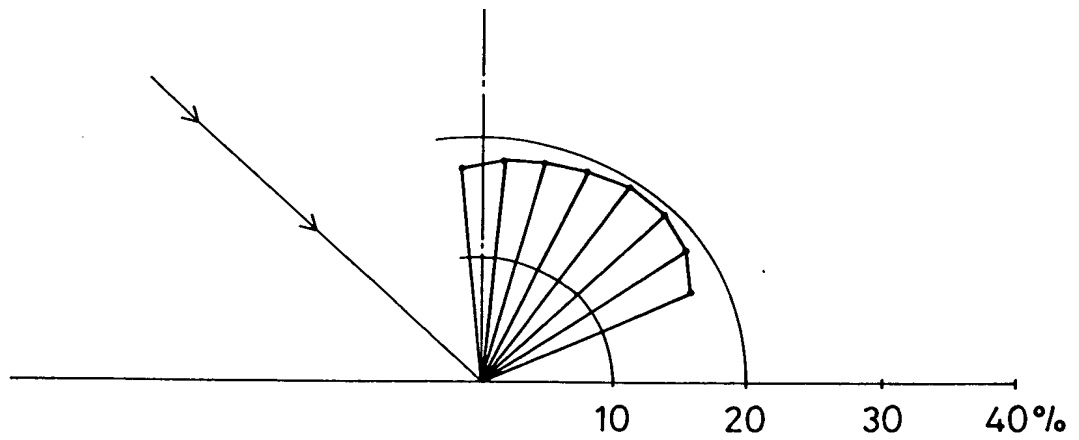
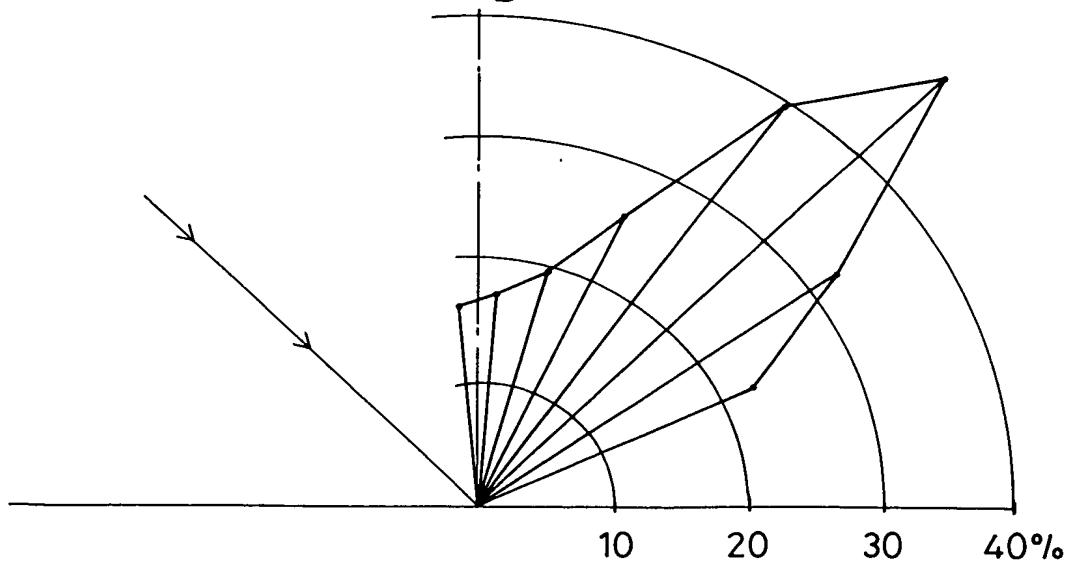


Fig. 9



6 / 6

Fig.10

